



**Elisabete Bárbara  
Maia Rego**

**Fotodegradação de soluções de laranja II e efluentes  
da indústria têxtil por camadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ,  
serigrafadas em peças cerâmicas**





**Elisabete Bárbara  
Maia Rego**

**Fotodegradação de soluções de laranja II e efluentes  
da indústria têxtil por camadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ,  
serigrafadas em peças cerâmicas**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor João António Labrincha Batista, Professor associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro



## **o júri**

presidente

Prof. Doutor Joaquim Manuel Vieira  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João António Labrincha Batista (orientador)  
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Pedro Manuel de Melo Bandeira Tavares  
Professor Auxiliar da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro



## **agradecimentos**

Sendo este trabalho mais uma das muitas etapas importantes do meu percurso acadêmico e também pessoal, não posso deixar de agradecer a todos aqueles que contribuíram para a concretização do mesmo.

Quero agradecer ao Prof. Doutor João Labrincha por toda a ajuda, disponibilidade e orientação dedicadas no decorrer deste trabalho.

Ao CITEVE pelo fornecimento do efluente têxtil.

Ao departamento de Eng. Cerâmica e do Vidro, em especial ao Eng.<sup>o</sup> Jorge Corker e à Eng.<sup>a</sup> Célia Miranda, pelo apoio e ajuda prestados.

A todos os meus colegas e amigos que, de alguma forma, prestaram o seu apoio. Em especial à Salete pela ajuda, estímulo e amizade.

À minha família pelo apoio incondicional, incentivo e confiança sempre depositada em mim.

A todos... muito obrigada!





## palavras-chave

TiO<sub>2</sub> e ZnO; camadas serigrafadas em substratos cerâmicos vidrados; fotocatalise sob radiação visível; descoloração de soluções de laranja II e efluentes têxteis.

## resumo

Este trabalho descreve a capacidade fotodegradativa de soluções coradas de laranja II e efluentes corados gerados pela indústria têxtil, por camadas de TiO<sub>2</sub> e ZnO depositadas, por serigrafia plana, em peças cerâmicas vidradas de uso comum. A avaliação do processo envolveu o uso de soluções laboratoriais simples usando radiação visível, artificial e exposição solar, e onde se variaram factores como o pH da solução e concentração de corante.

Em termos de processamento, as camadas de 50g/m<sup>2</sup> calcinadas a 850°C revelaram superior desempenho. Sob radiação artificial e nas condições de teste consideradas óptimas (pH = 10 e concentração de corante de 20mg/L), as camadas de ZnO revelaram melhor desempenho que as de TiO<sub>2</sub>, também em termos de repetibilidade sequencial. No entanto, a comparação entre os dois óxidos activos experimentados conduz a conclusões distintas quando se varia o pH ou a concentração de corante em solução. Sob radiação solar o desempenho das camadas, de ambos os materiais é superior, uma vez que a componente UV da radiação é superior.

A descoloração de efluentes complexos da indústria têxtil é também promissora, apesar do carácter exploratório dos ensaios. Para assegurar elevado desempenho com o uso da solução proposta, é fundamental conhecer e controlar as características do fluxo residual, em termos de pH, concentração de carga corante, teor e remoção de sólidos suspensos, etc.



**keywords**

TiO<sub>2</sub> and ZnO; screen-printed layers; glazed ceramic tiles; visible light photocatalysis; decolouration of orange II and complex textile effluents.

**abstract**

This work describes the use of TiO<sub>2</sub> and ZnO catalytic screen-printed layers on common glazed ceramic pieces in decolouring orange II synthetic solutions and complex real textile effluents, under artificial visible light or solar irradiation and exploring some influent operational variables, such as the pH and concentration of colorant in the solution.

The printed layers having 50g/m<sup>2</sup> catalyst and then calcined at 850°C revealed optimal performance and were used in the actual work. By using artificial visible irradiation and under optimised working conditions (pH = 10 and colorant concentration = 20mg/L), the ZnO layers showed better performance than TiO<sub>2</sub>, also in consecutive runs used to check the durability of the catalytic process. The comparative behaviour of the two catalysts might change under distinct operational conditions, namely by using neutral or acidified (pH = 4) solutions or by testing higher concentrated colorant streams. In these situations, TiO<sub>2</sub> might show better performance.

In general the decolouration of orange II solutions by the two supported catalysts is better under solar irradiation than by using visible artificial light. This improvement might be related with the increasing UV fraction in the solar radiation.

Preliminary tests of decolouration of complex real textile effluents by the screen-printed layers under artificial visible light irradiation revealed promising indications about the potential of the actual solution. The knowledge and control of relevant characteristics of the stream, namely its pH, colorant concentration, and load of suspended solids, is fundamental to improve the performance of the process.



# Índice geral

<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>1</b>
<b>1 Introdução.....</b>	<b>3</b>
1.1 Corantes têxteis .....	3
1.1.1 <i>Fixação</i> .....	4
1.1.2 <i>Classificação</i> .....	4
1.1.2.1 <i>Corantes ácidos</i> .....	5
1.1.2.2 <i>Corantes reactivos</i> .....	5
1.1.2.3 <i>Corantes básicos</i> .....	5
1.1.2.4 <i>Corantes directos</i> .....	6
1.1.2.5 <i>Corantes dispersos</i> .....	6
1.1.2.6 <i>Corantes sulfurosos</i> .....	7
1.1.2.7 <i>Corantes de cuba</i> .....	7
1.1.2.8 <i>Corantes pré-metalizados</i> .....	7
1.1.2.9 <i>Corantes branqueadores</i> .....	7
1.2 Efluentes têxteis e a problemática da cor .....	8
1.2.1 <i>O efluente do processo produtivo</i> .....	8
1.2.1.1 <i>Composição dos efluentes têxteis</i> .....	11
1.3 Problemas ambientais causados pelos efluentes .....	12
1.4 Importância da água na indústria têxtil e do seu re-uso .....	13
1.5 Processos de tratamento de efluentes têxteis.....	13
1.5.1 <i>Métodos físicos</i> .....	14
1.5.2 <i>Métodos químicos</i> .....	14
1.5.3 <i>Métodos térmicos</i> .....	14
1.5.4 <i>Métodos biológicos</i> .....	15
1.5.5 <i>Processos oxidativos avançados</i> .....	16
1.5.5.1 <i>Fotocatálise heterogénea</i> .....	17

<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>23</b>
<b>2    Materiais e métodos.....</b>	<b>25</b>
2.1    Preparação e caracterização de camadas de ZnO e TiO <sub>2</sub> serigrafadas.....	25
2.2    Estudos de fotodegradação .....	25
2.3    Técnicas de caracterização .....	28
2.3.1 <i>Microscopia Electrónica de Varrimento</i> .....	28
2.3.2 <i>EDS</i> .....	29
2.3.3 <i>Microscopia de força atômica</i> .....	29
2.3.4 <i>XPS</i> .....	30
2.3.5 <i>Difracção de Raios X</i> .....	31
2.3.6 <i>Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP)</i> .....	31
2.3.7 <i>Área superficial específica</i> .....	32
2.3.8 <i>Espectroscopia UV-Vis</i> .....	32
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>35</b>
<b>3    Resultados e discussão.....</b>	<b>37</b>
3.1    Caracterização dos materiais .....	37
3.2    Caracterização das camadas .....	38
3.3    Degradação de soluções coradas sob radiação visível.....	44
3.3.1 <i>Ensaio sequenciais de reprodutibilidade</i> .....	50
3.3.2 <i>Variação do pH</i> .....	54
3.3.3 <i>Variação da concentração</i> .....	57
3.4    Degradação fotocatalítica de efluentes têxteis .....	59
3.5    Descoloração sob radiação solar .....	62
3.6    Depuração de óxidos nitrosos em fase gasosa.....	66
<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>71</b>
<b>4    Conclusões e sugestões de trabalho futuro.....</b>	<b>73</b>
<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>77</b>

## Índice de tabelas

Tabela 1 – Características típicas de um efluente têxtil. ....	12
Tabela 2 – Composição química típica (XRF, Philips X’PERT PRO MPD) do vidrado de monoporosa que contacta com a camada activa serigrafada (* limite de detecção). ....	37

# Índice de figuras

Figura 1 – Esquema do processo de fabrico de uma indústria têxtil e as várias etapas que geram resíduos líquidos.....	9
Figura 2 – Forma cristalográfica do rutilo e da anatase (respectivamente).....	17
Figura 3 – Representação esquemática da oxidação de poluentes (P) usando $\text{TiO}_2$ , iluminado por luz ultra-violeta (UV) [27]. ....	18
Figura 4 – Representação esquemática do processo fotocatalítico com o semiconductor em suporte de betão. ....	20
Figura 5 – Fórmula molecular do corante azo laranja II. ....	26
Figura 6 – Curva de emissão da lâmpada <i>Philips ML-160W</i> . ....	26
Figura 7 – Montagem experimental usada nos testes de fotodegradação das soluções coradas. A – Lâmpada ( <i>Philips ML-160W</i> ); B – Copo imerso na solução para proteger a lâmpada; C – Peças cerâmicas com óxido depositado à superfície; D – Nível aproximado da solução corada; E – Recipiente de água de refrigeração; .....	27
Figura 8 – Fotorreactor e placas com camada de óxido semiconductor serigrafada.....	27
Figura 9 – Montagem para ensaios ao sol. ....	28
Figura 10 – Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo de contacto, (b) modo de não-contacto e (c) modo de contacto intermitente [63]. ....	30
Figura 11 – Comprimentos de onda da luz [67].....	33
Figura 12 – Relação entre a concentração de uma solução e a luz absorvida [68].....	34
Figura 13 – Relação entre a distância percorrida pelo feixe luminoso e a luz absorvida por uma solução [68]. ....	34
Figura 14 – DRX do pó de $\text{TiO}_2$ .....	38
Figura 15 – DRX do pó de $\text{ZnO}$ .....	38
Figura 16 – Micrografias de SEM das camadas serigrafadas de $\text{TiO}_2$ ( $50\text{g/m}^2$ ) tratadas a $850^\circ\text{C}$ ...	39
Figura 17 – Micrografias de SEM de camadas de $\text{ZnO}$ ( $50\text{g/m}^2$ ) tratadas a $850^\circ\text{C}$ . ....	40
Figura 18 – Imagem de AFM das camadas de $\text{ZnO}$ ( $50\text{g/m}^2$ ), tratadas a $850^\circ\text{C}$ : (a) A superfície em análise apresenta rugosidade rms de 529nm, medida numa área de amostragem de $20\times 20\mu\text{m}^2$ e $5\times 5\mu\text{m}^2$ , à esquerda e à direita, respectivamente; (b) as dimensões dos cristais são: $L=1900\text{nm}$ e $W=290\text{nm}$ , medidas numa área de amostragem de $5\times 5\mu\text{m}^2$ . ....	40
Figura 19 – Imagem de AFM das camadas de $\text{TiO}_2$ ( $50\text{g/m}^2$ ), tratadas a $850^\circ\text{C}$ : (a) a superfície em análise apresenta rugosidade rms de 299nm, medida numa área de amostragem de $20\times 20\mu\text{m}^2$ e $2\times 2$	



$\mu\text{m}^2$ , à esquerda e à direita, respectivamente; (b) os cristais apresentam diâmetro médio de aproximadamente 200nm, medido numa área de amostragem de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .....	41
Figura 20 – Espectro de DRX das camadas de ZnO serigrafadas ( $50\text{g}/\text{m}^2$ ) calcinadas a: (a) $850^\circ\text{C}$ e (b) $1100^\circ\text{C}$ . Z = ZnO; V = vilemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ). .....	42
Figura 21 – Espectro de DRX das camadas de $\text{TiO}_2$ serigrafadas ( $50\text{g}/\text{m}^2$ ) calcinadas a: (a) $850^\circ\text{C}$ e (b) $1100^\circ\text{C}$ . [A = anatase; R = rutilo]. .....	43
Figura 22 – Análise de XPS das camadas serigrafadas de $\text{TiO}_2$ e ZnO ( $50\text{g}/\text{m}^2$ ) tratadas a $850^\circ\text{C}$ , em cima e em baixo respectivamente.....	44
Figura 23 – Descoloração de soluções de laranja II ( $20\text{mg}/\text{L}$ ): sem peças mas com estimulação por radiação, em cima, e sem luz mas na presença das placas contendo camadas serigrafadas de ZnO e $\text{TiO}_2$ (camada de $50\text{g}/\text{m}^2$ , calcinada a $850^\circ\text{C}$ ), em baixo. ....	45
Figura 24 - Atenuação do pico de absorvância de 486nm do corante laranja II durante a fotodegradação com camada serigrafada de óxido activo de $50\text{g}/\text{m}^2$ , calcinada a $850^\circ\text{C}$ : $\text{TiO}_2$ (cima) e ZnO (baixo). .....	46
Figura 25 – Atenuação do pico de absorvância do laranja II (486nm) por fotodegradação com placas cerâmicas contendo camadas serigrafadas ( $50\text{g}/\text{m}^2$ ) e calcinadas a $850^\circ\text{C}$ de: $\text{TiO}_2$ (em cima) e ZnO (em baixo). ....	48
Figura 26 – Linearização das curvas apresentadas na figura 25. Os valores inseridos correspondem à constante de velocidade aparente da reacção ( $k_a$ ) e ao factor de correlação linear. ....	49
Figura 27 – Evolução sequencial da capacidade fotodegradativa (máxima descoloração e constante de velocidade aparente) das camadas serigrafadas de $\text{TiO}_2$ e ZnO ( $50\text{g}/\text{m}^2$ , $850^\circ\text{C}$ ) em contacto com a solução de laranja II ( $20\text{mg}/\text{L}$ ). ....	51
Figura 28 – Micrografias de SEM de camadas de $\text{TiO}_2$ ( $50\text{g}/\text{m}^2$ calcinadas a $850^\circ\text{C}$ ), após uso em ciclos sucessivos.....	52
Figura 29 – Espectro de EDS das camadas de $\text{TiO}_2$ ( $50\text{g}/\text{m}^2$ calcinadas a $850^\circ\text{C}$ ) após uso em ciclos sucessivos.....	52
Figura 30 – Micrografias de SEM de camadas de ZnO ( $50\text{g}/\text{m}^2$ calcinadas a $850^\circ\text{C}$ ), após uso em ciclos sucessivos.....	53
Figura 31 – Espectro de EDS de camadas de ZnO ( $50\text{g}/\text{m}^2$ calcinadas a $850^\circ\text{C}$ ), após uso em ciclos sucessivos.....	53
Figura 32 – Valores de máxima descoloração (a) e constante de velocidade aparente da reacção (b) de fotodegradação da solução corada de laranja II ( $20\text{mg}/\text{L}$ ) por camadas serigrafadas de $\text{TiO}_2$ e ZnO ( $50\text{g}/\text{m}^2$ , $850^\circ\text{C}$ ), em função da variação de pH.....	55
Figura 33 – Valores de máxima descoloração e constante de velocidade aparente da reacção de fotodegradação da solução corada de laranja II (pH 10) por camadas serigrafadas de $\text{TiO}_2$ e ZnO ( $50\text{g}/\text{m}^2$ , $850^\circ\text{C}$ ), em função da concentração de corante.....	58

Figura 34 – Valores de máxima descoloração e constante de velocidade aparente da reacção de fotodegradação de efluente têxtil A, por camadas serigrafadas de $\text{TiO}_2$ ( $50\text{g/m}^2$ , $850^\circ\text{C}$ ), a $\text{pH} = 10$ . .....	60
Figura 35 – Valores de máxima descoloração e constante de velocidade aparente da reacção de fotodegradação de efluente têxtil B, por camadas serigrafadas de $\text{TiO}_2$ e $\text{ZnO}$ ( $50\text{g/m}^2$ , $850^\circ\text{C}$ ), a $\text{pH} 10$ e $6,7$ . .....	61
Figura 36 – Atenuação do pico de absorvância do efluente A (filtrado e diluído 1x) durante a fotodegradação por camadas serigrafadas de $\text{TiO}_2$ ( $50\text{g/m}^2$ , calcinada a $850^\circ\text{C}$ ).....	62
Figura 37 – Atenuação da banda de absorção do corante laranja II ( $\lambda_{\text{max}} = 486\text{nm}$ ) durante a fotodegradação sob exposição directa à radiação solar, usando placas cerâmicas com camadas serigrafadas ( $50\text{g/m}^2$ , $850^\circ\text{C}$ ) de $\text{TiO}_2$ (em cima) e $\text{ZnO}$ (em baixo). .....	63
Figura 38 – Valores de máxima descoloração e constante de velocidade aparente da reacção de fotodegradação da solução corada de laranja II por camadas serigrafadas de $\text{TiO}_2$ e $\text{ZnO}$ ( $50\text{g/m}^2$ , $850^\circ\text{C}$ ) e exposição directa a radiação solar. ....	64
Figura 39 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorvância do laranja II ( $486\text{nm}$ ) por fotodegradação com placas cerâmicas contendo camadas serigrafadas ( $50\text{g/m}^2$ ) e calcinadas a $850^\circ\text{C}$ de: $\text{TiO}_2$ (em cima) e $\text{ZnO}$ (em baixo). Os valores inseridos correspondem à constante de velocidade aparente da reacção ( $k_a$ ) e ao factor de correlação linear. ....	66
Figura 40 – Aparato experimental utilizado para testar a depuração de $\text{NO}_x$ de um fluxo gasoso ( $50\text{mg/L}$ em ar) que contacta com uma amostra ( $\sim 1 \times 1 \text{ cm}$ ) cerâmica contendo uma camada serigrafada de $\text{TiO}_2$ ( $50\text{g/m}^2$ , $850^\circ\text{C}$ ). Cortesia do <i>Interface Analysis Centre</i> (Univ. Bristol). ....	67
Figura 41 – Espectro de XPS de uma amostra de $\text{TiO}_2$ ( $50\text{g/m}^2$ , $850^\circ\text{C}$ ), antes (à esquerda) e após exposição durante 48h a um fluxo gasoso contendo $50\text{mg/L}$ de $\text{NO}_x$ (à direita). ....	68
Figura 42 – Espectro de SIMS de uma amostra cerâmica contendo $\text{TiO}_2$ ( $50\text{g/m}^2$ , $850^\circ\text{C}$ ), antes (em cima) e após (em baixo) exposição de 48h a um fluxo de ar contendo $50\text{mg/L}$ de $\text{NO}_x$ e sob radiação ultra-violeta. ....	69

## Lista de abreviaturas

CI	<i>Colour Index</i>
CBO	Carência bioquímica de oxigénio
CQO	Carência química de oxigénio
SS	Sólidos suspensos
SD	Sólidos dissolvidos
POA	Processos oxidativos avançados
$e^-/h^+$	electrão/lacuna
UV	Ultra-violeta
Vis	Visível
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
AFM	Microscopia de força atómica
DRX	Difracção de raios X
XPS	Espectroscopia de fotoemissão de raios X
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios X
B.E.T.	<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
SIMS	Espectrometria de massa de iões secundários



## CAPÍTULO I

---



# 1 Introdução

## 1.1 Corantes têxteis

A produção de corantes sintéticos é uma actividade económica muito dinâmica, não só no que diz respeito à produção, a qual é superior a 1000ton/ano para os 30 corantes mais utilizados, mas também à investigação de novas moléculas. Estima-se que cerca de 20% das novas moléculas registadas anualmente pela indústria química sejam corantes, encontrando-se actualmente disponíveis cerca de 3000 corantes sintéticos.

Estes compostos apresentam uma grande diversidade estrutural que permite a utilização em várias indústrias, tais como, a têxtil, papelaria, alimentar, farmacêutica, cosmética, entre outras, sendo o seu sucesso junto dos consumidores muitas vezes determinado pela cor que ostentam [1].

Existe uma diferença entre corantes e pigmentos. Os pigmentos são caracterizados por serem praticamente insolúveis no meio no qual são aplicados, formando uma mistura heterogénea. Os corantes são aplicados em vários substratos (têxteis, papel, couro, etc.) provenientes de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis, formando uma mistura homogénea [2].

A molécula de corante utilizada no tingimento das fibras têxteis pode ser dividida em dois grupos: o cromóforo e o funcional. O grupo químico cromóforo fornece a cor, por absorver a radiação na região do visível, consequência da presença de ligações duplas conjugadas do tipo  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{N}=\text{O}$  ou  $\text{N}=\text{N}$ , no caso dos corantes azo. O grupo funcional determina as características necessárias para promover o transporte e ligação do cromóforo na fibra [1].

O processo de tingimento é um dos factores fundamentais no sucesso comercial dos produtos, em particular os têxteis. Além do padrão e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como, elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente como após uso prolongado. Para garantir estas propriedades, as substâncias que conferem cor à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade de coloração, resistência aos agentes de desbotamento e ainda serem viáveis economicamente [3].

### **1.1.1 Fixação**

Estima-se que actualmente 2000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Esta diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas.

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos, naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose e proteína, presentes na lã, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose, acetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílico [4].

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras é, geralmente, feita em solução aquosa e deve-se ao estabelecimento de forças de atracção entre o corante e a fibra, de forma directa ou indirecta, por pontes de hidrogénio (lã e fibras sintéticas, como o acetato de celulose), ligações iónicas (lã, seda, poliamida), forças de van der Waals (lã e poliésteres com corantes com alta afinidade por celulose) e interacções electrostáticas e hidrofóbicas, ou no caso dos corantes reactivos pela formação de ligações covalentes (fibra de algodão).

No caso da lã, o controlo do pH é fundamental neste processo, uma vez que a natureza anfotérica das fibras proteicas confere a possibilidade de alteração da carga electrostática em função do pH do meio. A fixação do corante à fibra depende também da temperatura, força iónica do meio e da adição de auxiliares químicos como dispersantes, sais, agentes espessantes, agentes oxidantes, molhantes e complexantes, entre outros [1,4].

### **1.1.2 Classificação**

A primeira tentativa de classificação dos corantes foi realizada pela *Society of Dyers and Colourists* em 1924, e deu origem ao *Colour Index* (CI), inicialmente uma lista de 1200 corantes classificados segundo a forma de aplicação e divididos em 25 grupos, baseando-se na respectiva estrutura química, quando conhecida. Actualmente, o maior grupo é constituído pelos corantes azo, cerca de 75% do total, seguindo-se os derivados de antraquinona com 15% [1].

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.) ou de acordo com o método pelo qual se fixam à fibra têxtil.



No processo de tingimento de tecidos, utilizam-se vários corantes, no entanto, os principais grupos são:

#### *1.1.2.1 Corantes ácidos*

Representam o maior grupo de corantes. São compostos aniônicos, com um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular, muito solúveis em água. A afinidade fibra-corante é resultante das ligações iônicas entre a parte sulfônica (ácida) do corante e os grupos amino (básicos) presentes nas fibras, que são convertidos em grupos catiónicos pela adição de ácido no processo de tingimento.

A solidez da fixação do corante na fibra é moderada. Assim, os banhos de tingimento no final do processo podem ser reutilizados porque não ocorre a alteração química do corante não fixado na fibra [1,3].

#### *1.1.2.2 Corantes reactivos*

Entre as diferentes classes de corantes, a classe dos reactivos é a mais usada, pois são compostos coloridos que têm alta solubilidade em água e associam na sua estrutura grupos cromóforos e grupos químicos com capacidade para formar ligações covalentes com grupos –OH, –NH ou –SH das fibras celulósicas e proteicas. Este tipo de interacção permite obter uma percentagem de fixação elevada e uma boa estabilidade da cor, razões que justificam a sua ampla utilização.

Os grupos reactivos do corante podem ser sujeitos a reacções de hidrólise, as quais são responsáveis pelo consumo de 10 a 20% da concentração do corante e impedem a sua reutilização porque as funcionalidades químicas são alteradas [1,4,5].

#### *1.1.2.3 Corantes básicos*

São corantes catiónicos, de baixa solubilidade em água. São aplicados no tingimento de fibras sintéticas em banhos moderadamente ácidos ou neutros, resultando numa fixação muito elevada (na fibra). A sua aplicação em fibras de outra natureza é limitada porque a solidez da cor é muito reduzida. Formam-se ligações iônicas entre o catião da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra [1,3].

#### *1.1.2.4 Corantes directos*

São moléculas longas, planas, aniónicas e solúveis em água, que permitem obter uma estabilidade de cor moderada, apesar da forte fixação em fibras celulósicas e na viscose. A estrutura molecular dos corantes directos é estreita e plana, permitindo que estas moléculas se alinhem com as fibras planas da celulose, sendo as moléculas de corante retidas por forças de van der Waals e pontes de hidrogénio.

A fixação do corante é aumentada por alguns factores como: uso de electrólitos, planaridade da estrutura molecular do corante ou dupla ligação conjugada, que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra.

São aplicados a partir de um banho neutro com a concentração de electrólito, cloreto ou sulfato de sódio – NaCl ou NaSO<sub>4</sub> – muito elevada, de forma a facilitar a descoloração do corante para a fibra. O corante residual pode ser utilizado.

A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de consumo durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante no efluente [1,3,4,5].

#### *1.1.2.5 Corantes dispersos*

São aplicados sob a forma de uma dispersão (partículas entre 1 e 4µm), pois trata-se de compostos neutros e hidrofóbicos, insolúveis em água ou pouco solúveis à temperatura dos banhos de tingimento. Aplicam-se no tingimento de fibras sintéticas derivadas de acetato e poliésteres, entre outras. Geralmente o processo ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias, que estabilizam a suspensão do corante, facilitando o seu contacto com a fibra.

As fibras de poliéster são tingidas quase exclusivamente com corantes dispersos. São também utilizados para a obtenção de cores claras em poliamidas e acrílicos. Apresentam boa estabilidade à luz e resistência à transpiração e lavagens a húmido e seco. As características químicas das moléculas não são alteradas durante o processo de tingimento, podendo ser reutilizados [1,3,4,5].

#### *1.1.2.6 Corantes sulfurosos*

São insolúveis em água, mas tornam-se solúveis quando tratados com um agente redutor (sulfureto de sódio) facilitando a sua aplicação em fibras celulósicas. Aplicam-se no tingimento de fibras celulósicas e misturas destas com poliamidas e poliésteres [1].

#### *1.1.2.7 Corantes de cuba*

Correspondem aos corantes mais antigos e actualmente a sua utilização encontra-se em declínio. São moléculas que contêm dois ou mais grupos cetona, insolúveis em água na sua forma oxidada. Porém, após redução, por exemplo, com hidrogenossulfito de sódio –  $\text{NaHSO}_3$  – adquirem essa propriedade, permitindo a sua aplicação em fibras celulósicas. São usados principalmente, no tingimento e estamparia de algodão e fibras celulósicas, ou em produtos que requeiram boa resistência a vários agentes. Apresentam óptima solidez à lavagem, luz e transpiração [1,3].

#### *1.1.2.8 Corantes pré-metalizados*

Caracterizam-se por apresentar a molécula de corante ligada a um ião metálico (crómio, níquel, cobre, etc.), na proporção 1:1 ou 1:2. Estes compostos formam complexos de coordenação entre o corante e o metal, apresentando uma percentagem de fixação de 85 a 98%, podendo o corante residual ser reutilizado. Aplicam-se em geral em fibras proteicas e poliamídicas, em particular quando se pretende obter tonalidades escuras.

A desvantagem ecológica deste tipo de corantes está associada ao alto conteúdo de metal nos efluentes líquidos [1,3,4,5].

#### *1.1.2.9 Corantes branqueadores*

As fibras têxteis no estado bruto, por serem compostas primariamente por materiais orgânicos, apresentam uma aparência amarelada por absorverem luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A atenuação dessa tonalidade tem sido conseguida na indústria ou na lavandaria pela oxidação da fibra com branqueadores químicos, ou utilizando corantes brancos também denominados branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes [3,4,5].

## **1.2 Efluentes têxteis e a problemática da cor**

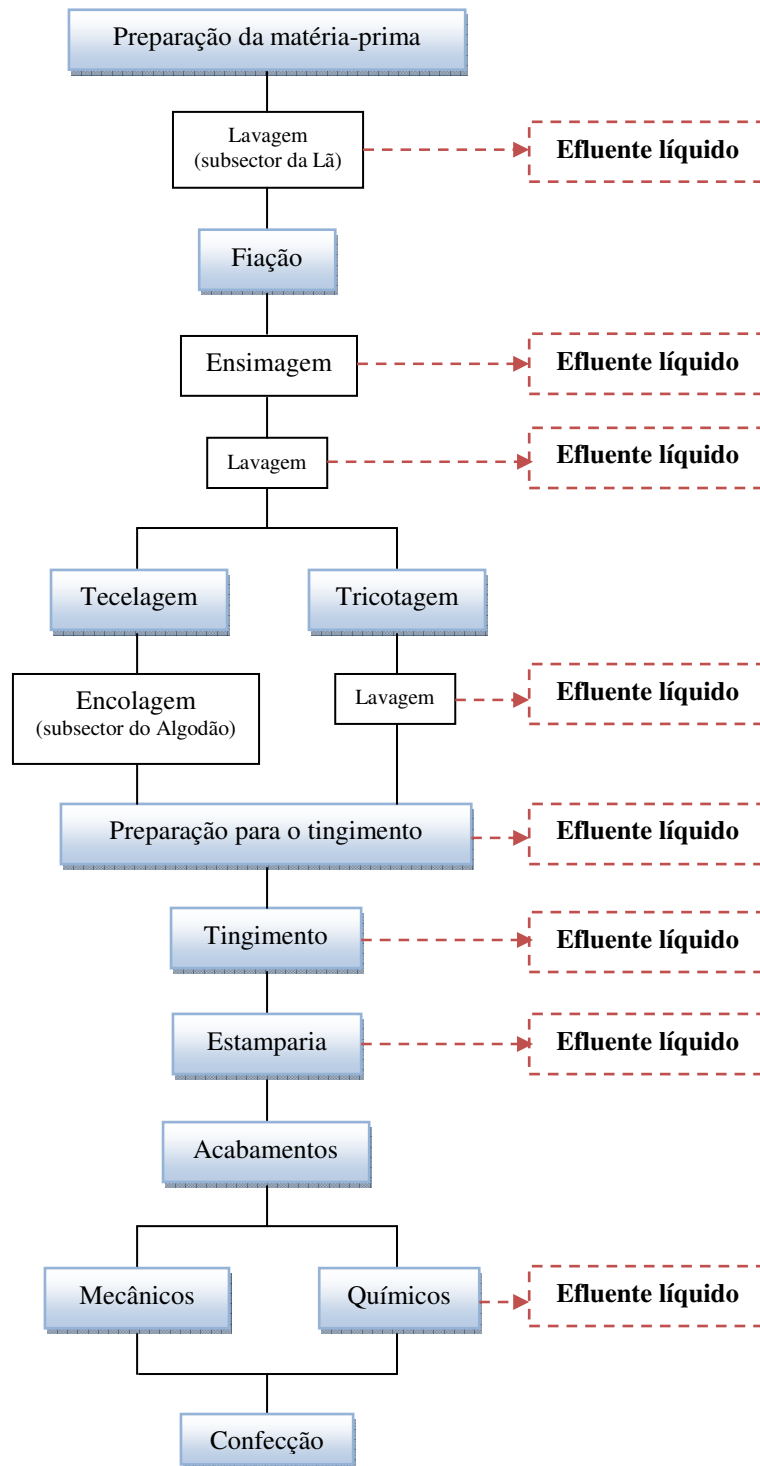
A contaminação de águas naturais é actualmente um dos problemas ambientais de maior relevância. O sector têxtil é particularmente crítico, em especial pela manipulação de diversas soluções coradas. Estima-se que 15% da produção mundial total de corantes seja perdida durante o processo de tingimento, sendo descartada em efluentes têxteis [6].

Na indústria têxtil, os processos de pré-tratamento, tingimento e acabamento consomem largas quantidades de água. A principal característica dos efluentes provenientes destas indústrias é a presença de diversos tipos de corantes na sua composição, além de uma alta concentração de produtos químicos e uma elevada CQO (carência química em oxigénio) [7]. As características dos efluentes industriais são bastante variáveis quanto aos tons e concentrações de cor, o que torna mais difícil quantificar a sua cor.

O efluente têxtil é fortemente colorido, criando esteticamente um problema ambiental. Este problema encontra-se, principalmente, associado ao uso de corantes solúveis em água, uma vez que mesmo com baixas concentrações (menores do que muitos outros produtos químicos encontrados nos efluentes) a sua cor é visível [8]. Em alguns casos são visíveis em concentrações tão baixas como 1ppm (1mg/L). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, originando alterações nos ciclos biológicos, afectando principalmente os processos de fotossíntese [6], mas pode também ser facilmente detectada e, a seguir, combatida.

### ***1.2.1 O efluente do processo produtivo***

A maior parte dos efluentes da indústria têxtil é proveniente dos processos de tingimento. No entanto, as outras etapas podem também gerar efluentes líquidos (em menor quantidade), como indicado na figura 1.



**Figura 1** – Esquema do processo de fabrico de uma indústria têxtil e as várias etapas que geram resíduos líquidos.

Na primeira etapa, de preparação de matéria-prima, apenas no subsector da lã se produz um resíduo líquido, proveniente da lavagem da matéria-prima.

Na etapa de fiação, apenas a operação de ensimagem, efectuada de forma a lubrificar as fibras e facilitar as operações de fiação, vai gerar água residual, resultante da lavagem para eliminação do agente ensimante.

Na etapa seguinte, obtém-se apenas um resíduo sólido, no entanto, no subsector do algodão existe a operação de preparação para a tecelagem, a encolagem<sup>1</sup> que confere aos fios um aumento da resistência à abrasão na tecelagem. O agente encolante é incorporado no fio e retirado nas operações de preparação para o tingimento, de forma a garantir a uniformidade do tingimento, gerando água residual. A operação de tricotagem requer, também, que os fios sejam lubrificados ou parafinados, para reduzir o atrito, minimizando-se assim as tensões e as quebras nos fios. Estes produtos são removidos, normalmente, por simples lavagem com detergente, gerando-se água residual.

Na preparação para o tingimento, gera-se uma grande quantidade de efluentes industriais com carácter alcalino e ácido, com detergentes, agentes encolantes, ensimantes, etc., de acordo com as características específicas dos tratamentos efectuados.

A fase que se segue, o tingimento, é muito complexa e diversificada, uma vez que, cada corante exige diferentes formas de aplicação, por exemplo em termos de produtos auxiliares, de tempos de tingimento e de temperatura. Os resíduos mais importantes, obtidos nestas operações, são as águas residuais de elevada temperatura, fortemente contaminadas com cor, químicos, sais, etc.

A estamparia é, mais uma vez, uma operação muito complexa, visto que envolve a utilização de vários elementos, cada um com as suas condicionantes específicas, tais como, o processo e a técnica a estampar, os corantes, os espessantes e os produtos auxiliares que têm de ser compatíveis entre si. Os resíduos mais importantes são a pasta de estampagem com cor, contendo vários químicos, os efluentes alcalinos com temperatura elevada e as águas de lavagem com cor e vários químicos.

Por último, temos a fase de acabamentos, que podem ser de dois tipos, químicos ou mecânicos. Nos acabamentos químicos, podem ser aplicados vários produtos, consoante o efeito final pretendido: amaciadores, resinas termoplásticas, resinas termoendurecíveis, produtos de hidrofobação, oleófilos, de ignifugação, biocidas, anti-traça, anti-estáticos, e acabamentos anti-feltragem. Os resíduos resultantes desta fase são, principalmente, efluentes líquidos contaminados com diversos químicos e com cor (eventualmente com

---

<sup>1</sup> Consiste na aplicação de uma goma e lubrificante à teia de modo a torná-la suficientemente resistente, para que esta possa suportar as tensões e fricções a que é submetida durante a tecelagem [9]

temperatura elevada) e águas de lavagem. Nos mecânicos, os principais resíduos resultantes, são essencialmente poeiras de fibras e, eventualmente, efluentes contendo químicos, quando está associada uma componente química [10].

#### *1.2.1.1 Composição dos efluentes têxteis*

Como se disse, quase todos os processos têxteis, húmidos, utilizam vários produtos químicos e geram efluentes líquidos. Devido à variedade de fibras, corantes e produtos de acabamento em uso, estes processos geram efluentes de grande complexidade e diversidade química.

A constituição dos efluentes da indústria têxtil é muito variada, variando mesmo dentro da mesma empresa ao longo do dia, podendo agrupar-se as diferentes substâncias que os constituem da seguinte forma:

- i. Substâncias flutuantes: óleos e gorduras que em pequena quantidade se vão fixando e mantendo nas fibras através do processo produtivo;
- ii. Substâncias suspensas sedimentáveis: pequenos e grandes restos de fibras e malha, restos de produtos de desengolagem e de acabamento;
- iii. Substâncias suspensas não sedimentáveis: detergentes; dissolventes;
- iv. Substâncias dissolvidas: sais inorgânicos (cloretos, sulfatos), sais orgânicos (sais de ácido acético, fosfórico), reagentes oxidantes e redutores;
- v. Corantes: de diferentes tipos [11].

O efluente têxtil é caracterizado, principalmente, por medições de carência bioquímica de oxigénio (CBO), carência química de oxigénio (CQO), sólidos suspensos (SS) e sólidos dissolvidos (SD).

Os valores destes parâmetros variam muito de uma instalação industrial para outra. Quanto a parâmetros de caracterização podem citar-se, em média, os seguintes: [12,13]

**Tabela 1** – Características típicas de um efluente têxtil.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais [14]</b>
pH	7,0 – 9,0	6,0 – 9,0
CBO (mg/L)	80 – 6,000	40
CQO (mg/L)	150 – 12,000	150
SS (mg/L)	15 – 8000	60
SD (mg/L)	2,900 – 3,100	

Os efluentes provenientes da indústria têxtil apresentam, de um modo geral, forte coloração, pH variável e elevado teor em matérias oxidáveis, traduzido pelos significativos valores de CQO. A utilização de diferentes corantes pode conduzir, também, a uma variação significativa do valor do pH (de 2 a 12, por exemplo) [7].

### 1.3 Problemas ambientais causados pelos efluentes

Segundo Kunz *et al.* [6], a indústria têxtil tem uma contribuição especial na poluição ambiental uma vez que produz grandes volumes de efluentes. Esta é ainda uma das indústrias que mais água consome para a produção dos tecidos (cerca de 117 litros de água por cada quilo de tecido produzido) [15].

Além da água consumida, existe ainda o elevado consumo de corantes, durante o tingimento, e de aditivos (ligantes, fixadores, anti-espumantes, espessantes, amaciadores, resinas, anti-estáticos, anti-chamas e anti-fungos), durante a preparação para o tingimento. Por tudo isto o processamento têxtil é gerador de grande quantidade de resíduos poluentes, com elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente, podendo ser cancerígenos e mutagénicos [16,17].

O descarte descontrolado de resíduos coloridos é um grave problema, principalmente do ponto de vista estético. A presença de cor pode, também, bloquear a passagem da luz solar, interferindo no desenvolvimento de organismos vegetais e animais presentes no meio aquático [17].



## **1.4 Importância da água na indústria têxtil e do seu re-uso**

A água é o principal solvente da indústria têxtil, desempenhando as funções de transporte de agentes químicos para a fibra (acção adutora), elemento de ligação entre a fibra e os reagentes (acção mediadora) e ainda colectora do excesso de auxiliares químicos não fixados na fibra e dos produtos indesejáveis presentes (caso da lavagem da lã) [1].

A maior parte da carga contaminante contém produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento. A qualidade e a quantidade de carga contaminada encontram-se, intimamente, relacionadas com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos crus.

Na indústria de beneficiamento têxtil, que usa grandes volumes de água e produz efluentes de maneira intensiva, é cada vez mais frequente a busca de medidas internas para o tratamento de efluentes. Neste caso, são preferidas tecnologias de tratamento que tornam possível reciclar o efluente tratado no processo de produção e, sempre que possível, também os materiais contidos no efluente.

Assim, o controlo do uso de água deve ser praticado, pois isto indica não só a redução de poluição, mas também economia da própria água e de energia. Com vista a diminuir o volume e a toxicidade dos efluentes produzidos, além das modificações nos processos de produção e reutilização das águas, existem vários processos de tratamento.

## **1.5 Processos de tratamento de efluentes têxteis**

O efluente gera um grande impacto no meio ambiente quando libertado sem tratamento correcto [6]. Devido à complexidade, variedade e natureza química dos corantes presentes no efluente têxtil, não há um método universal para o seu tratamento. Tal situação verifica-se sobretudo em relação à natureza química dos corantes que são “projectados” para resistirem à acção de agentes oxidantes, suor, sabão e luz, uma vez que os produtos finais devem satisfazer os padrões de exigência do consumidor, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Assim, estes compostos apresentam elevada estabilidade e baixa degradabilidade [17].

A complexidade e diversidade dos compostos que podem ser encontrados nos efluentes faz surgir a necessidade de desenvolver processos de tratamentos mais eficazes.

Os métodos convencionais empregados para o tratamento de efluentes líquidos podem ser classificados genericamente como primários (ou mecânicos), secundários (ou biológicos) e terciários (ou físico-químicos).

### ***1.5.1 Métodos físicos***

Os métodos físicos podem ser subdivididos em diversas categorias. A primeira está representada por processos de separação de fases (decantação, filtração, centrifugação), relativamente simples, em que se remove o material sólido.

A segunda é representada por métodos de transição de fases (destilação, evaporação, cristalização) que se caracterizam pela transformação das substâncias de interesse de uma forma física noutra.

Outra categoria é a separação molecular, isto é, processos de filtração em que se utilizam membranas selectivas (osmose inversa, ultra-filtração). Estes processos permitem apenas a separação de substâncias com propriedades distintas, mas as espécies contaminantes presentes são apenas transferidas de uma fase para outra, não sendo degradadas [18,19].

### ***1.5.2 Métodos químicos***

Os métodos químicos usados no tratamento de efluentes são muito variados e dependem, principalmente, das características do efluente. Alguns exemplos, que consistem em procedimentos bastante simples são: neutralização ácido-base, cloração e precipitação química; outros mais complexos são: electrólise e métodos oxidativos, utilizando ozono.

Uma desvantagem deste tipo de método é justamente a introdução de novas substâncias ao meio, muitas vezes agentes oxidantes enérgicos [18].

### ***1.5.3 Métodos térmicos***

A incineração consiste na utilização de um substrato poluente como fonte de energia, levando à mineralização completa dos poluentes, quando aplicada adequadamente. Cada caso deve ser estudado detalhadamente, pois a oxidação parcial de alguns compostos

orgânicos poderá levar à formação de dioxinas e outros componentes tóxicos. Este processo é caro, sendo apenas utilizado em casos específicos (ex. lixo hospitalar) [18].

#### ***1.5.4 Métodos biológicos***

Considera-se como processo biológico de tratamento de efluentes aquele que depende da acção de microrganismos para a sua depuração. Entre os processos mais frequentemente utilizados constam:

- i. Processos aeróbios, que se caracterizam pela utilização de fungos e bactérias que requerem a presença de oxigénio. O processo mais versátil e eficiente é o sistema de lamas activadas. Aqui os microrganismos são capazes de transformar as substâncias contaminantes em  $\text{CO}_2$  e biomassa microbiana, não tóxica.
- ii. Processos anaeróbios, que se caracterizam pela utilização de microrganismos capazes de degradar substâncias tóxicas na ausência de oxigénio. É um processo bastante complexo, que leva à degradação de matéria orgânica com produção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , além de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ .

O sistema combinado anaeróbio-aeróbio aumenta significativamente a eficiência do processo de tratamento, o que permite a redução da área ocupada pelas estações de tratamento e o tempo de residência [18,19]. Sendo assim, uma das preocupações relacionadas com esta forma de tratamento oxidativo convencional, está associada ao tipo de efluente o qual pode ser de difícil degradação, em virtude da presença de corantes, pigmentos, surfactantes, entre outros, que não são biodegradáveis. Além disso, as espécies contaminantes podem ficar adsorvidas na lama gerada, fazendo com que o mesmo não possa ser reaproveitado.

Nesse sentido, cresce o interesse em desenvolver novos tratamentos que degradem, de maneira satisfatória e eficaz, os compostos tidos como tóxicos e biorrefractários. De entre estas, referem-se os processos oxidativos avançados (POA) que são uma das alternativas mais eficazes na degradação de substratos, além de não gerarem resíduos secundários.

### ***1.5.5 Processos oxidativos avançados***

Os POA são tecnologias alternativas e baseiam-se na formação e uso de radicais hidroxilo como principal agente oxidante para a degradação de poluentes orgânicos. Processos de degradação fotocatalítica, assistidos por um óxido semiconductor (fotocatalisador), têm ganho grande importância no tratamento de efluentes, por serem considerados tecnologias limpas, podendo em muitas situações garantir a total mineralização dos poluentes, tais como fenóis, clorofenóis, pesticidas e corantes azo, sem o problema de gerar resíduos após o processo [20,21].

Os processos oxidativos avançados permitem a remoção de impurezas orgânicas poluentes, resistentes, por conversão destas em produtos finais inorgânicos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc).

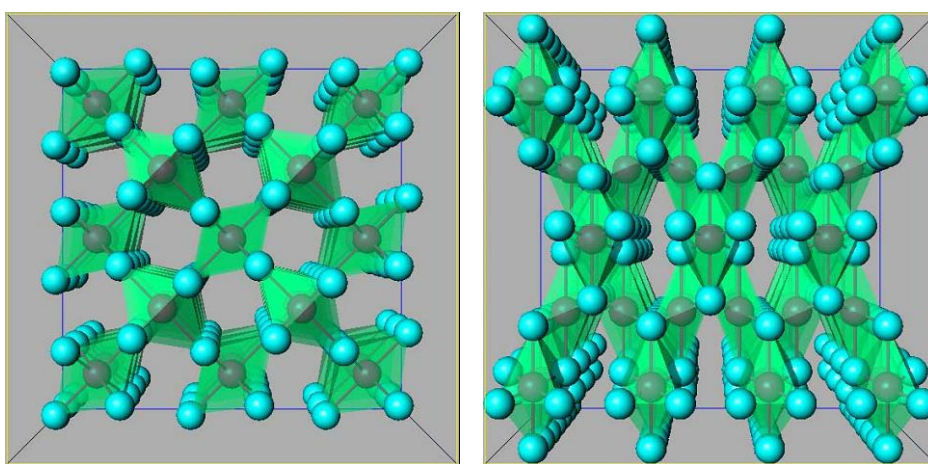
Além de promover a total mineralização de uma grande variedade de contaminantes orgânicos, é uma tecnologia promissora para a eliminação de microrganismos em muitas aplicações, como materiais auto-limpantes e auto-esterilizantes [20]. Assim, a aplicação de fotocatalise, especialmente a fotocatalise com o uso de um sistema de partículas de semiconductor, parece ser um meio mais atractivo do que os métodos convencionais de oxidação química para decomposição de compostos tóxicos e conversão em produtos não tóxicos/perigosos [22-26]. Isto porque os semicondutores: (i) são baratos, (ii) não tóxicos, (iii) têm uma grande área superficial, (iv) têm um amplo espectro de absorção com elevados coeficientes de absorção, (v) têm propriedades que podem ser alteradas através de redução de tamanho de partícula, dopagem, etc., (vi) sofrem transições electrónicas por estimulação com radiação visível ou UV e (vii) detêm a capacidade de uso prolongado sem uma perda substancial da actividade fotocatalítica [27].

De entre os vários semicondutores disponíveis, o  $\text{TiO}_2$  (anatase) é considerado o fotocatalisador mais eficiente [28].

Rutilo, anatase e brookite são as três formas alotrópicas do dióxido de titânio. O rutilo é termodinamicamente mais estável que a anatase (ca.  $1,2 - 2,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). As energias dos hiatos de bandas, para a anatase e rutilo, são estimadas em 3,2 e 3,0 eV, respectivamente. O valor menor da amplitude do hiato de banda do rutilo, implica que uma maior fracção de radiação solar pode permitir maior excitação electrónica por transição da banda de valência para a banda de condução. O rutilo apresenta absorção não desprezável

na região próxima do ultra-violeta (350 – 400nm), estimada como cerca de 4% de radiação solar incidente [27].

A anatase é a forma estável a baixa temperatura (cristais de forma piramidal) enquanto o rutilo (cristais em forma de agulha) é a forma dominante a alta temperatura. A transformação anatase-rutilo ocorre no intervalo de temperatura de 550 – 800°C, dependendo do tamanho cristalográfico e da quantidade de impurezas. A menor densidade da anatase relativamente à do rutilo ( $3,89\text{gcm}^{-3}$  versus  $4,26\text{gcm}^{-3}$ ) origina diferenças significativas em várias propriedades físicas.



**Figura 2** – Forma cristalográfica do rutilo e da anatase (respectivamente)

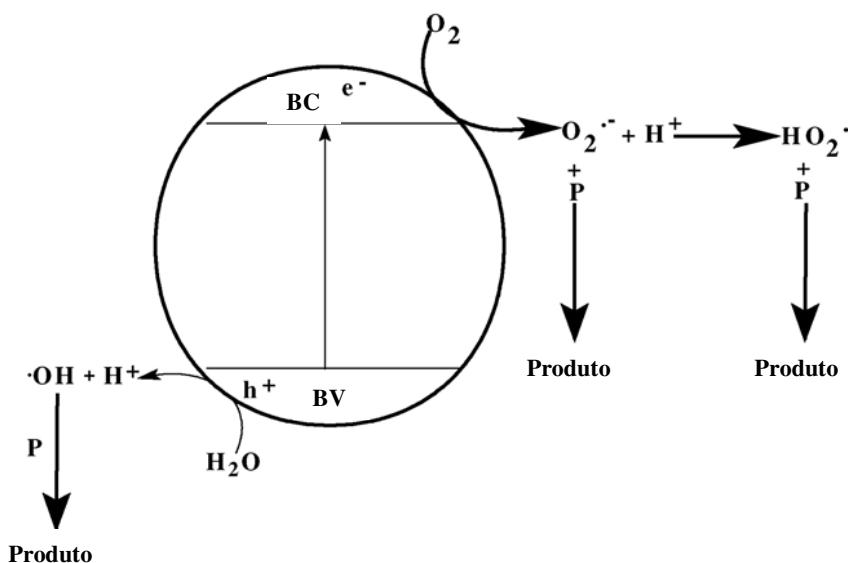
O  $\text{TiO}_2$  alia o poder fotodegradativo a características como baixa toxicidade, elevada estabilidade numa ampla faixa de pH e baixo custo. Como alternativa para aplicações sob luz solar directa tem sido testado o  $\text{ZnO}$  ( $E_g=3,4\text{eV}$ ) [29,30].

#### *1.5.5.1 Fotocatálise heterogénea*

As fotorreações não ocorrem apenas com iluminação de luz. Estas reações requerem muitas vezes o uso de fotocatalisadores – um termo que implica geração assistida de fotões de espécies cataliticamente activas [27].

Estudos recentes têm demonstrado que a fotocatalise heterogénea pode ser empregue para decompor corantes orgânicos dissolvidos em água usando semicondutores sob irradiação [31-34]. Devido à sua alta fotosensibilidade, estabilidade química e não toxicidade, o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$ , têm sido especialmente investigados na degradação de vários poluentes ambientais [35-38].

Este processo (figura 3) envolve a geração de pares electrão/lacuna ( $e^-/h^+$ ), quando um óxido de metal semiconductor é activado por radiação, com energia igual ou superior à do hiato de bandas (“bandgap”). Estas espécies podem-se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador, reagindo com espécies adsorvidas, e originando sítios oxidantes e redutores. Estes sítios são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos e formar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , enquanto que os locais redutores são capazes de reduzir metais presentes sobre a superfície do óxido [39,40].



**Figura 3** – Representação esquemática da oxidação de poluentes (P) usando  $\text{TiO}_2$ , iluminado por luz ultravioleta (UV) [27].

A eficácia da fotorreação depende de diversos factores, com destaque para [39-41]: (i) área superficial específica iluminada; (ii) velocidade de transferência de massa; (iii) eficiência da luz; (iv) cinética da reacção.

Apesar de se usar luz UV na maioria dos estudos fotocatalíticos, há interesse em recorrer a luz visível (artificial ou solar) como fonte de irradiação, tal como indicado por vários autores [30,42-45].

O uso de partículas, de  $\text{ZnO}$  [29,46-49] e  $\text{TiO}_2$  [50-52], em suspensão é relatado em vários trabalhos distintos. Por exemplo, Kansal *et al.* [29] testaram a degradação fotocatalítica do corante laranja de metilo, irradiando as soluções aquosas contendo o fotocatalisador com luz UV ou solar, e alterando vários parâmetros do processo (quantidade do catalisador, concentração do corante e pH). Obtiveram descoloração máxima (mais de 90%) para pH básico (8–10) e sob irradiação por luz solar. Daneshvar *et al.* [46] relataram a remoção do corante ácido laranja 7 de soluções aquosas, sob irradiação

UV na presença de nano-partículas de ZnO, obtendo completa remoção de cor, num período de tempo relativamente curto, cerca de 60 minutos. Num trabalho diferente [47], alguns destes autores descrevem a degradação fotocatalítica do corante ácido vermelho 14 com ZnO, novamente sob irradiação UV. Concluíram que o grau de degradação do corante é afectado pelo tempo de iluminação, pH e quantidade de catalisador. A quantidade óptima de fotocatalisador foi de 160mg/L, para uma concentração de corante de 20mg/L. Concluíram, também, que o ZnO não pode ser usado numa solução ácida.

A degradação fotocatalítica do corante azo laranja II em água foi examinada por Nishio *et al.* com ZnO em suspensão e uma fonte de luz ultra-violeta externa [48]. Estes autores relatam um processo de descoloração em dois estágios: o primeiro, a velocidade elevada, e o segundo com velocidade muito mais reduzida. A eficiência da descoloração aumentou com a diminuição da concentração inicial do corante e com o aumento da intensidade de luz UV. A concentração óptima de ZnO ronda os 1000mg/L sendo o pH óptimo próximo de 7,7, ou seja, o valor natural da solução corada.

Finalmente, Wang *et al.* [49] testaram pós de ZnO, com várias escalas de tamanhos (diâmetro médio: 10, 50, 200 e 1000nm) preparados por dois métodos diferentes, evaporação térmica e método de deposição química, como fotocatalisador de degradação induzida por UV de soluções aquosas de laranja metilo. Concluíram que o método de preparação é um factor decisivo na capacidade fotodegradativa do material e não tanto o tamanho e morfologia dos pós.

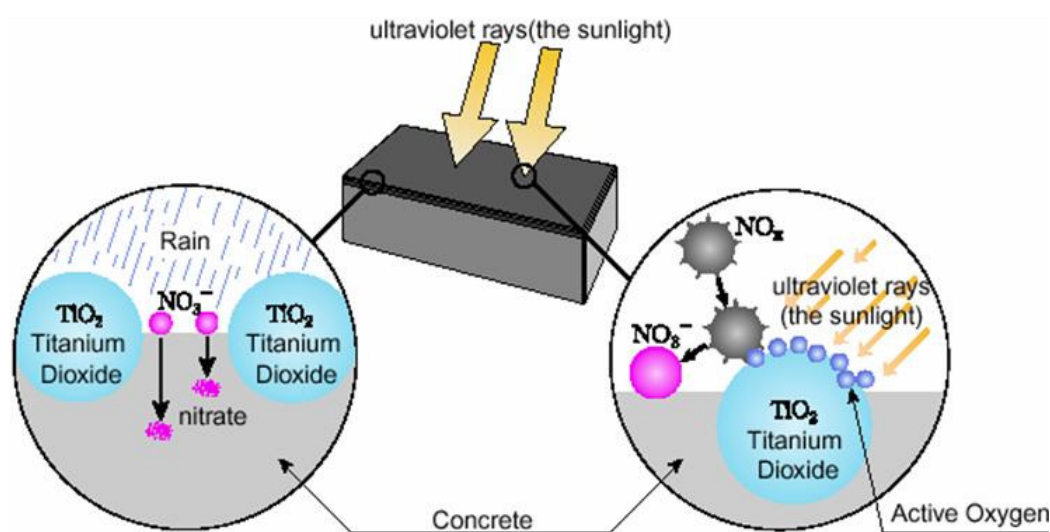
No caso do TiO<sub>2</sub>, Saquib *et al.* [50] estudaram a degradação fotocatalítica de dois corantes (verde FCF – *CI Fast Green FCF* e azul ácido 1 – *CI Acid Blue 1*) em suspensões aquosas sob variadas condições, como diferentes tipos de TiO<sub>2</sub>, pH, concentração de catalisador e na presença de aceitadores de electrões. Obtiveram uma degradação de 87–93% ao fim de apenas 80 minutos de irradiação (usando uma lâmpada de 125W, de mercúrio e média pressão, *Philips*), na presença de fotocatalisador.

Kritikos *et al.* [51] testaram a degradação do corante reactivo preto 5 (*reactive black 5*), encontrado vulgarmente em efluentes têxteis, por meio de irradiação ultra-violeta fornecida através de uma lâmpada de 9W (*Radium Ralutec*, 9W/78, 350–400nm), em suspensão com TiO<sub>2</sub>. Verificou-se que a degradação fotocatalítica aumenta com o aumento da quantidade de semiconductor (entre 0,05 e 1g/L) e com a diminuição da concentração de corante (entre 120 e 20mg/L) e do pH da solução (entre 9 e 2,6). Em condições óptimas

neste estudo (60mg/L corante, 0,25mg/L catalisador, pH = 5,8) obteve-se descoloração completa após 60 minutos de reacção.

Por último, a fotocatalise de efluentes têxteis por  $\text{TiO}_2$  (anatase e rutilo) foi examinada por Pekakis *et al.* [52]. Os estudos foram conduzidos sob irradiação artificial de UV-A fornecida por uma lâmpada de mercúrio de 400W (*Osram, HQL, MBF-U*), variando a concentração de catalisador e também o pH da solução. Concluiu-se que sob irradiação UV-A é possível obter um grau de degradação do efluente na ordem de 40 e 90%, após 4 horas de tratamento (dependendo das condições de operação), e que a degradação aumenta com a concentração de  $\text{TiO}_2$ , até 0,5g/L. Além disso, a degradação do efluente foi melhorada em condições ácidas (pH=3) e na presença de peróxido de hidrogénio. Observou-se ainda que a forma alotrópica de anatase é mais activa que o rutilo.

O uso de partículas activas em suspensão pode originar dificuldades práticas de remoção após uso, atendendo à sua finura. Além disso, diminui a eficiência da radiação UV/luz solar. Por isso, muitos investigadores decidiram estudar a viabilidade de revestir superfícies inertes, como o vidro, fibras de polietileno e cimento/betão, folhas de plástico (e.g. polietileno) [30,53-58] com partículas semicondutoras. A fixação do catalisador num suporte fixo pode contornar a necessidade de recuperar o mesmo da mistura reaccional sem nenhuma perda. A figura 4 ilustra o uso de camadas de  $\text{TiO}_2$  suportadas em betão. Esta aplicação tem sido testada na depuração de contaminantes gasosos.



**Figura 4** – Representação esquemática do processo fotocatalítico com o semicondutor em suporte de betão.



Por exemplo, Fernadéz *et al.* [53] testaram vários substratos para imobilizar pós de  $\text{TiO}_2$ , incluindo anéis *Rasching*, vidro e quartzo (sílica fundida) e aço.

Yeber *et al.* relataram o uso de  $\text{TiO}_2$ , Degussa P-25, fixado em anéis de vidro *Rasching* para descorar e aumentar a biodegradação de efluentes celulósicos clorados [55]. Na mesma publicação referem que o vidro impregnado com  $\text{ZnO}$  descolora, eficientemente, efluentes em 120 minutos de tratamento, reduzindo os valores de compostos orgânicos totais em cerca de 50%.

Num estudo prévio [59,60], o comportamento de camadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  serigrafadas em peças cerâmicas vidradas revelou-se muito promissor. Com  $\text{ZnO}$ , iluminado sob luz artificial visível ou exposição directa ao sol [59], observou-se um grau de descoloração do corante laranja II de 50% ao fim de 6–8 horas (com um máximo de 72%), com uma velocidade de  $0,015\text{min}^{-1}$ . Para o  $\text{TiO}_2$  [60], a degradação foi de 90% após 6–8 horas de ensaio, a uma velocidade máxima de  $0,050\text{min}^{-1}$ .

A presente proposta de trabalho propõe uma optimização do processo iniciado nesse estudo e a sua aplicação à degradação de efluentes complexos gerados pela indústria têxtil.



## CAPÍTULO II

---



## 2 Materiais e métodos

### 2.1 Preparação e caracterização de camadas de ZnO e TiO<sub>2</sub> serigrafadas

Depositararam-se camadas activas de TiO<sub>2</sub> e ZnO em placas cerâmicas vidradas de monoporosa (Revigrés), pela técnica de serigrafia plana.

Caracterizaram-se os pós por difracção de raios X (DRX – difractómetro *Rigaku Geigerflex D/max-Series*) e a distribuição granulométrica foi obtida por dispersão laser (*Beckman Coulter LS 230*).

A técnica de serigrafia plana consiste em vazar uma tinta com o agente suspenso sobre uma tela e sobre a qual é exercida pressão com uma espátula de borracha ao longo da peça. Para depositar as camadas activas, de TiO<sub>2</sub> e ZnO, colocaram-se os pós em suspensão (1:1 %ponderal) num meio orgânico apropriado (*NF 1281 – CERANDRO*) e serigrafaram-se as camadas através de diferentes aberturas de malha (55 e 136µm).

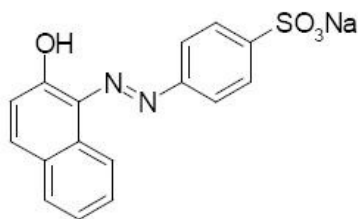
De seguida, as camadas depositadas (25 e 50g/m<sup>2</sup>) sofreram um processo de cozedura à temperatura de 850°C considerada a temperatura ideal de acordo com o trabalho anterior [59,60].

Para evitar a adsorção de corante pelo tardo das peças, este foi impermeabilizado com verniz comum antes dos testes de fotodegradação.

A morfologia/composição da superfície das camadas serigrafadas foi avaliada por microscopia electrónica de varrimento (SEM), difracção de raios X (DRX), espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS) e também por microscopia de força atómica (AFM).

### 2.2 Estudos de fotodegradação

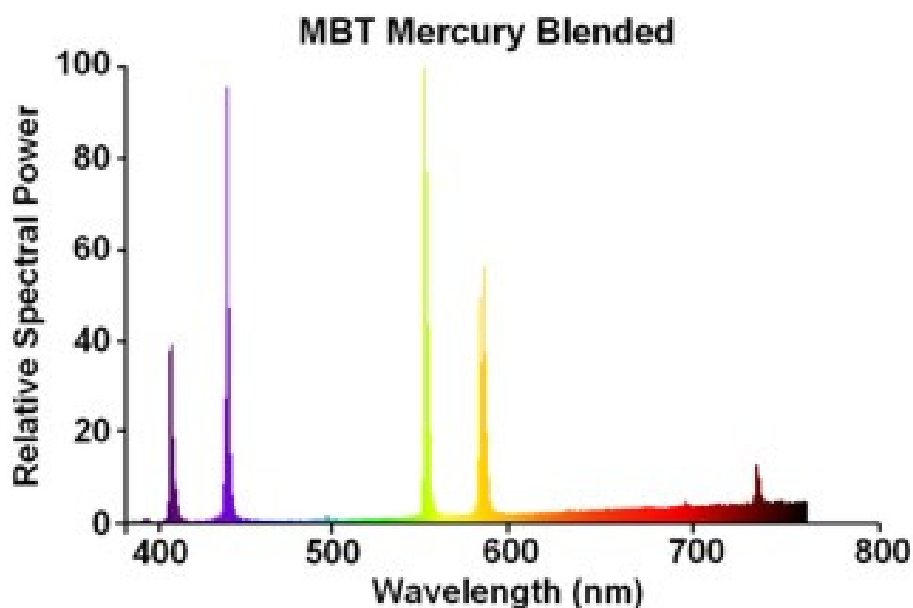
Para avaliar a fotoactividade das camadas serigrafadas, efectuaram-se estudos, primeiro, com soluções laboratoriais coradas, com o corante laranja II (*Fluka AG, Buchs, Switzerland, disodium salt*), para optimização das condições de funcionamento, e depois com efluentes complexos gerados pela indústria têxtil.



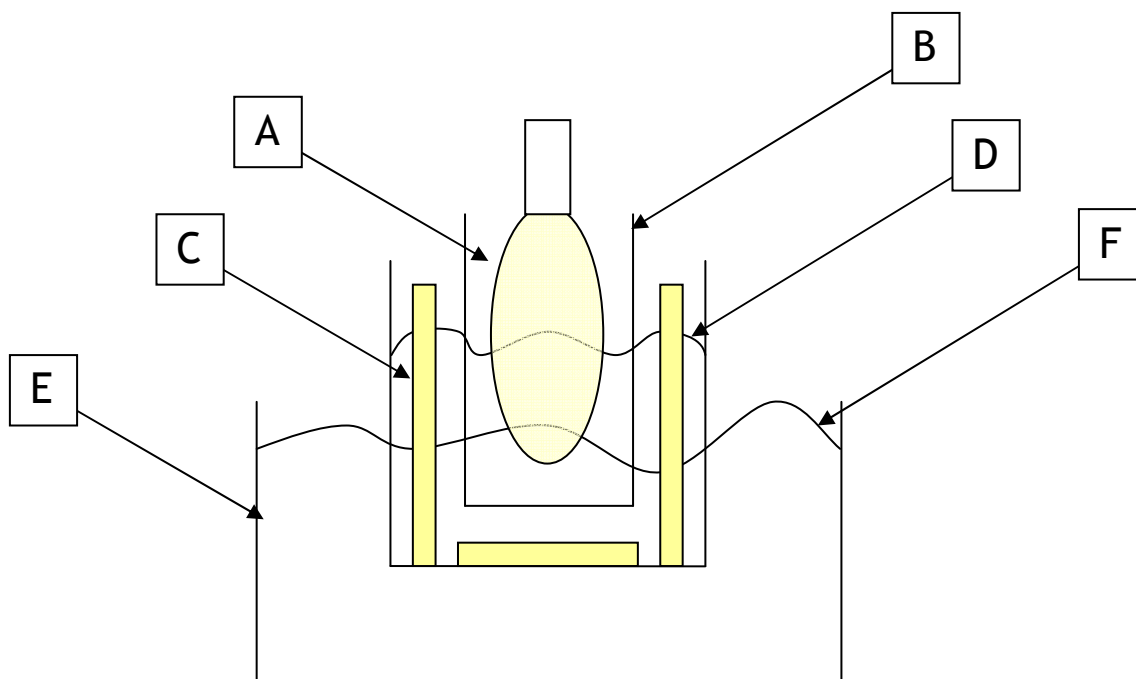
**Figura 5** – Fórmula molecular do corante azo laranja II.

Assim, prepararam-se soluções aquosas de laranja II (com diferentes concentrações), dissolvendo o corante em água destilada e ajustando posteriormente o pH para  $10 \pm 0,5$ , por adição de NaOH (1M) ou  $5 \pm 0,5$ , por adição de HCl (1M).

As reacções tiveram lugar num fotorreactor cilíndrico, desenvolvido no trabalho anterior [59,60], constituído por uma lâmpada (*Philips ML* – 160W) que irradia na região do visível (entre 400 e 600nm, figura 6) e contendo 5 placas cerâmicas dispostas como mostram as figuras 7 e 8. A área ( $0,034\text{m}^2$ ) disponível ou activa das camadas, em contacto directo com a solução corada ou efluente, foi mantida constante.



**Figura 6** – Curva de emissão da lâmpada *Philips ML-160W*.



**Figura 7** – Montagem experimental usada nos testes de fotodegradação das soluções coradas. A – Lâmpada (*Philips ML-160W*); B – Copo imerso na solução para proteger a lâmpada; C – Peças cerâmicas com óxido depositado à superfície; D – Nível aproximado da solução corada; E – Recipiente de água de refrigeração; F – Nível aproximado de água [68,69].



**Figura 8** – Fotorreator e placas com camada de óxido semiconductor serigrafada.

Quanto aos ensaios ao sol, as reacções tiveram lugar no reator apresentado na figura 9 contendo duas peças cerâmicas na base da tina que contém a solução corada, estando coberta com papel aderente, para evitar evaporação da solução.



**Figura 9** – Montagem para ensaios ao sol.

Monitorizou-se a actividade fotodegradativa das soluções coradas pela medição de absorvância de amostras recolhidas (cerca de 10mL) em períodos de tempo crescentes. Os espectros de absorção de radiação, medidos com recurso a um espectrofotómetro de UV-Vis *Shimadzu UV-3100*, usando água destilada como referência, permitem aferir a eficácia do processo fotodegradativo de descoloração, tanto sob luz artificial como por exposição directa à radiação solar, das soluções de corante laranja II e também dos efluentes industriais.

## 2.3 Técnicas de caracterização

### 2.3.1 Microscopia Electrónica de Varrimento

A caracterização morfológica, microestrutural e composicional das camadas serigrafadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  foi efectuada por microscopia electrónica de varrimento (SEM), utilizando um microscópio *Hitachi, SU 70* que trabalha a 30kV, equipado com um acessório de espectroscopia de dispersão de energia (EDS – Detector: *Bruker AXS*, Software: *Quantax*).

O microscópio electrónico de varrimento permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos, orgânicos e inorgânicos, numa escala nanométrica ou micrométrica e possui a capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies de um grande número de materiais. Podem ser usados para examinar muitas das suas características (microestrutura, topografia da superfície, cristalografia e composição) [61].



O SEM é um instrumento que produz uma imagem muito ampliada, usando electrões e não luz. O princípio de funcionamento baseia-se num feixe de electrões que é produzido no topo do microscópio por um canhão de electrões. Este percorre um caminho vertical através do microscópio, que é mantido em vácuo e viaja através de campos electromagnéticos e lentes, que o focam em direcção à amostra. Quando o feixe atinge a amostra, electrões e raios X são ejectados da amostra e recolhidos por detectores que os convertem num sinal que é enviado para um ecrã. Isto produz a imagem final [62].

Para esta análise, cortaram-se pequenos pedaços das placas de cerâmica, e colaram-se os mesmos num suporte com cola de carbono (condutora). De seguida depositou-se um filme condutor de carbono sobre as amostras, uma vez que estas são de cerâmica (material isolador).

### **2.3.2 EDS**

A espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) é uma técnica de microanálise química realizada num microscópio electrónico de varrimento (SEM). Esta técnica utiliza os raios X que são emitidos da amostra durante o bombardeamento com o feixe de electrões, para caracterizar a composição elementar da amostra analisada [61].

A montagem das amostras é igual à descrita anteriormente.

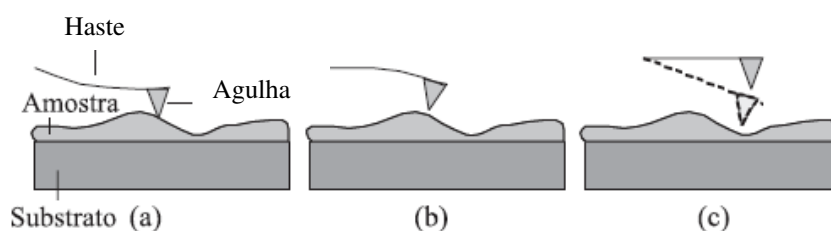
### **2.3.3 Microscopia de força atómica**

A microscopia de força atómica (*Atomic Force Microscopy* - AFM), não utiliza lentes para obtenção das imagens e não necessita de uma fonte de luz, nem de um feixe de electrões. O seu princípio de funcionamento consiste no varrimento da superfície da amostra com uma ponta piramidal (ponteira) integrada numa haste flexível, que se encontra a distâncias muito pequenas da amostra (da ordem de alguns Å), proporcionando alta resolução espacial (a nível atómico) na visualização de superfícies de diferentes materiais tais como metais, películas orgânicas, polímeros, amostras biológicas, em

sistemas condutores e isoladores e em diversos meios (vácuo, pressão atmosférica, meios líquidos).

Na parte superior da haste há um espelho que reflecte a luz de um feixe de laser que, após a reflexão, passa por uma lente e incide sobre um fotodíodo de quatro quadrantes, que mede as variações de posição e de intensidade da luz produzidas pelas deflexões da agulha. À medida que decorre o varrimento da amostra, as deflexões captadas no detector (provocadas pelos “acidentes geográficos” existentes na superfície da amostra), são armazenadas e processadas num computador, transformando-as em imagens topográficas da superfície.

A técnica de AFM, conforme apresentado na figura 10, pode ser operada em três modos diferentes: contacto, não-contacto e contacto intermitente (“tapping”) [63].



**Figura 10** – Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo de contacto, (b) modo de não-contacto e (c) modo de contacto intermitente [63].

O microscópio utilizado foi *DI, Nanoscope IIIA*, em modo de contacto intermitente (“tapping”).

#### 2.3.4 XPS

*X-ray photoemission spectroscopy* (XPS), em português espectroscopia de fotoemissão de raios X, é uma técnica usada para determinar composições atómicas e obter informação sobre os tipos de ligações que ocorrem à superfície de vários compostos. Usando uma fonte de raios X, são criados fótons com capacidade para transferir toda a sua energia para os electrões que rodeiam os átomos. Se a energia transferida for suficiente, o electrão receptor é removido do seu nível de energia para longe do átomo, tornando-se um fotoelectrão. A técnica de XPS funciona lançando um fluxo intenso de fótons em direcção

à amostra para produzir um número elevado de fotoelectrões e comparando a energia cinética com a energia inicial do fotão.

A análise típica de XPS usa um ângulo de incidência normal à superfície da amostra. Os fotões emitidos da fonte de raios X são capazes de penetrar na amostra muito mais profundamente que a camada superficial dos átomos. Os fotoelectrões são então emitidos de todos os átomos afectados para criar o espectro. Como os átomos abaixo da superfície da amostra superam, em número, os átomos interfaciais, a maior parte do sinal provem do interior. Na verdade, esta análise reflecte o que está presente 5 a 20Å abaixo da interface da amostra [64].

### **2.3.5 Difracção de Raios X**

Para identificação das fases presentes nas camadas serigrafadas utilizou-se a difracção de raios X.

É uma técnica que tem aplicação directa na determinação e identificação de estruturas cristalinas presentes nos materiais, em que um feixe de raios X, de comprimento de onda conhecido, incide sobre a amostra e é difractado pelo reticulado de átomos dos cristais presentes. O sinal do feixe difractado é recolhido por um detector que regista a intensidade em função do ângulo ( $2\theta$ ) entre o plano atómico e os feixes incidente e difractado.

No final, é gerado um gráfico de intensidade de sinal (indicada em contagem por segundo, cps) versus  $2\theta$ , denominado difractograma. Nesse gráfico, a posição dos picos está relacionada com as distâncias interplanares, ou seja, com os parâmetros da célula unitária do cristal. É possível identificar as fases cristalinas presentes na amostra [65].

O equipamento utilizado para a análise foi um difractómetro *Rigaku Geigerflex D/max-Series*. As análises foram realizadas entre 0 e 80° ( $2\theta$ ).

### **2.3.6 Distribuição de Tamanhos de Partículas (DTP)**

A técnica utilizada para determinar a distribuição de tamanhos de partículas dos pós de TiO<sub>2</sub> e ZnO foi a dispersão a laser. Esta baseia-se na medida da distribuição da intensidade luminosa difusa a baixo ângulo, das partículas suspensas num líquido que

passa em frente a um feixe de laser. O líquido usado para a dispersão do pó não deve solubilizar as partículas nele suspensas para não alterar a dimensão dos grãos. A suspensão é mantida em agitação e aspirada por uma bomba até à câmara de medida. A distribuição granulométrica é obtida considerando a perda de luminosidade do feixe quando este incide sobre as partículas de forma aproximadamente esférica, e é determinado em percentagem volúmica [65].

Para a determinação da DTP foi utilizado um analisador de tamanho de partícula por difracção de laser *Beckman Coulter LS 230*. A execução envolveu a preparação de uma suspensão submetida a agitação em ultra-sons durante 10 minutos, para completa desaglomeração das partículas.

### **2.3.7 Área superficial específica**

A área superficial específica (ASE) de um pó é a relação entre área superficial total (incluindo poros) e a massa do pó, medida geralmente em  $\text{cm}^2/\text{g}$  ou  $\text{m}^2/\text{g}$  de pó.

A ASE de um pó depende do tamanho de partícula (quanto menor o tamanho maior a sua superfície específica livre), da rugosidade da superfície e do formato das partículas (quanto mais irregular o pó maior a sua área superficial específica).

O valor da ASE foi determinado pelo método B.E.T. (*Brunauer, Emmett, Teller*) por adsorção de azoto, num equipamento *Micromeritics Gemini*. O método B.E.T. é baseado na determinação da quantidade de azoto gasoso necessário para cobrir uma substância sólida com uma camada condensada monomolecular. A quantidade de gás adsorvido pode ser obtida através de uma curva, denominada isotérmica de adsorção, obtida a temperatura constante, relacionando a quantidade de gás homogeneamente adsorvida em função da pressão [65].

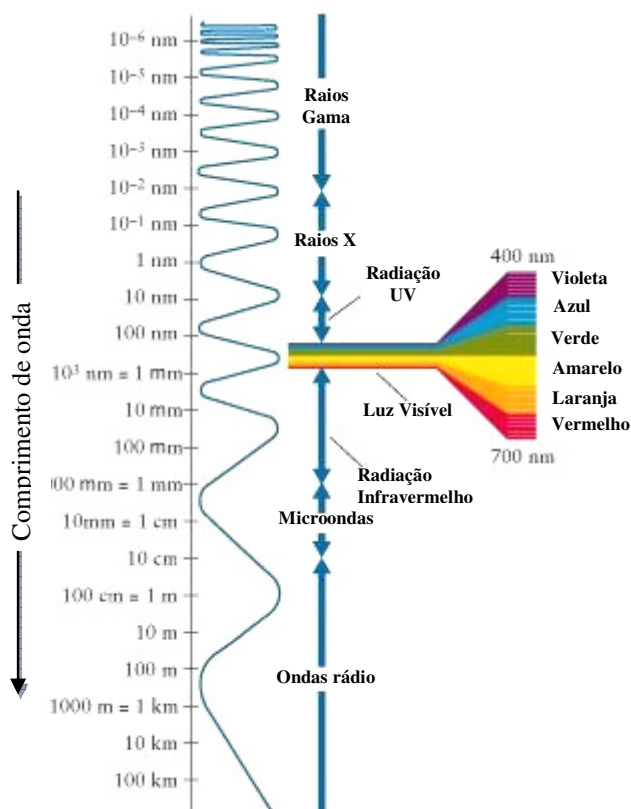
### **2.3.8 Espectroscopia UV-Vis**

A espectrofotometria é o estudo da interacção da radiação electromagnética com moléculas, átomos ou iões.

Os métodos espectroscópicos baseiam-se na absorção e/ou emissão de radiação eletromagnética por muitas moléculas, quando os seus electrões transitam de níveis

energéticos. A espectrofotometria visível baseia-se na absorção da radiação nos comprimentos de onda entre o ultra-violeta e o infravermelho.

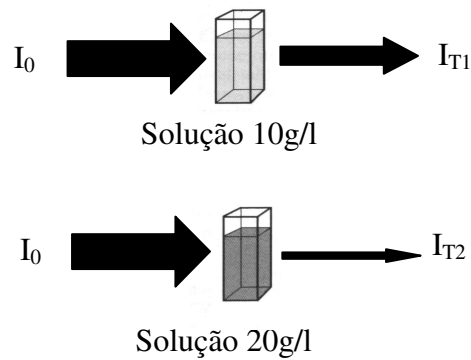
A figura 11 mostra a relação entre o comprimento de onda da luz e os tipos comuns de radiação electromagnética. As regiões onde o comprimento de onda é muito curto correspondem ao tipo de radiação penetrante e muitas vezes prejudicial, como os raios X, raios gama e a radiação ultra-violeta [66].



**Figura 11** – Comprimentos de onda da luz [67]

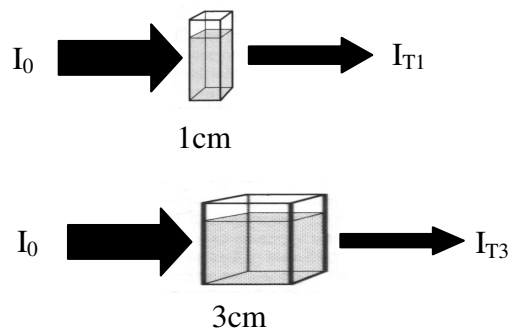
Se um raio de luz monocromática e com intensidade inicial  $I_0$  passar através de uma solução, alguma luz pode ser absorvida para que a luz transmitida  $I$  seja menor que  $I_0$ . A fracção  $I/I_0$  é chamada de transmitância e é dependente de vários factores:

- ✓ A absorção da luz é tanto maior quanto mais concentrada for a solução por ela atravessada:



**Figura 12** – Relação entre a concentração de uma solução e a luz absorvida [68].

- ✓ A absorção da luz é tanto maior quanto maior for a distância percorrida pelo feixe luminoso através das amostras:



**Figura 13** – Relação entre a distância percorrida pelo feixe luminoso e a luz absorvida por uma solução [68].

Para esta análise recorreu-se ao espectrofotómetro de UV-VIS *Shimadzu UV-3100*, de feixe duplo. Uma pequena quantidade, dos 10ml recolhidos no reactor, é colocada no porta-amostras (10mm), usando-se água destilada como referência.

## CAPÍTULO III

---





### 3 Resultados e discussão

#### 3.1 Caracterização dos materiais

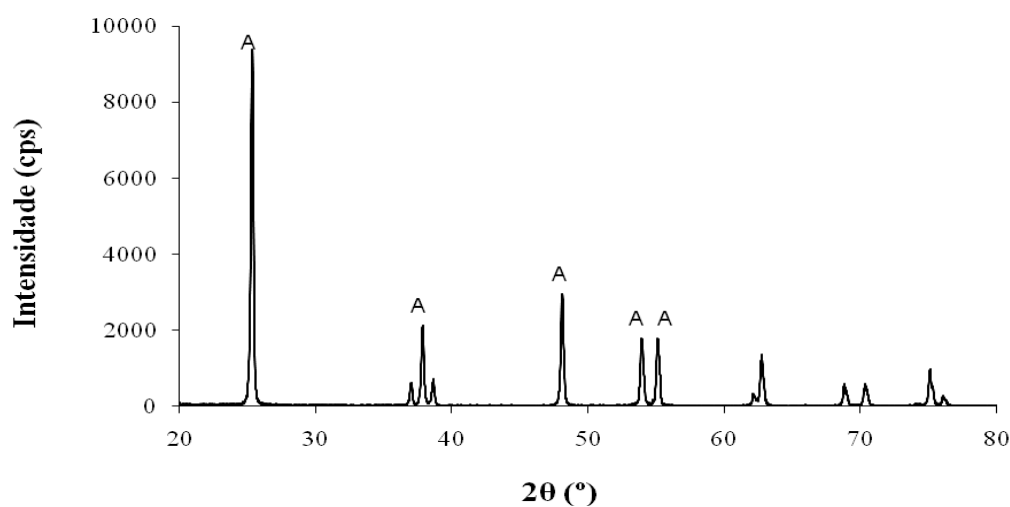
A composição química típica de um vidro presente em ladrilhos de monoporosa, sobre o qual se serigrafaram as camadas de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ , é mostrada na tabela 2. Este tipo de vidro foi escolhido principalmente pela ausência de  $\text{TiO}_2$  e reduzido teor em  $\text{ZnO}$ . Para efeitos de controlo, a fotocatalise de soluções coradas de laranja II, usando peças cerâmicas sem camada activa serigrafada, demonstrou não ser eficaz. O mesmo insucesso na degradação de soluções com laranja II ou ácido felúrico, usando placas cerâmicas vidradas, foi descrito num outro trabalho [69].

**Tabela 2** – Composição química típica (*XRF, Philips X'PERT PRO MPD*) do vidro de monoporosa que contacta com a camada activa serigrafada (\* limite de detecção).

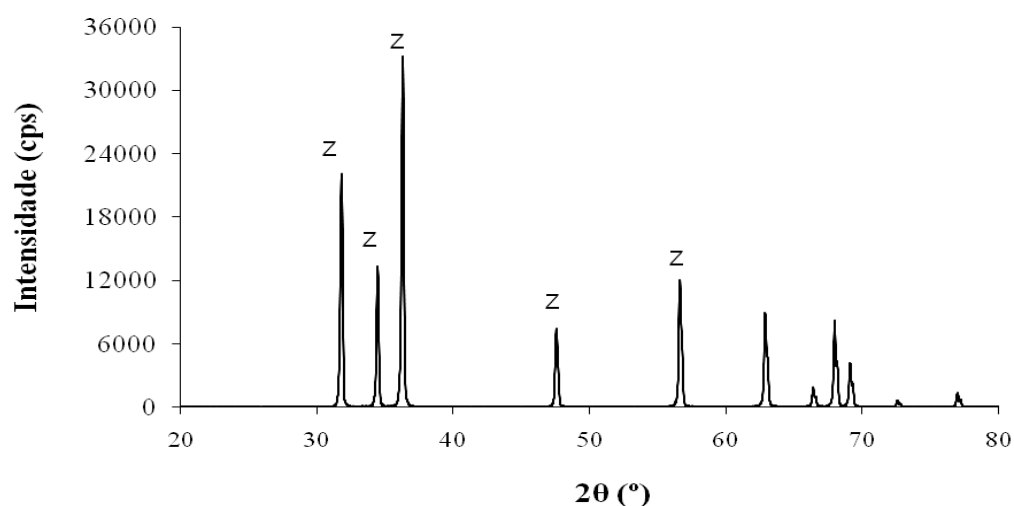
Óxido	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$
Wt. %	0,13	<0,03*	11,1	4,1	56,3	11,0	2,1	0,35	7,5	2,4	3,8

Antes de proceder à serigrafia das camadas activas de óxido, foi efectuada uma análise de difracção de raios X (DRX) do pó para determinar as fases cristalinas presentes. Por observação das figuras 14 e 15 verifica-se a existência de uma única fase em cada material: anatase e zincite, no dióxido de titânio e no óxido de zinco, respectivamente.

Os pós de  $\text{TiO}_2$  (Kronos) têm um tamanho médio de partícula de  $0,29\mu\text{m}$  e uma área superficial específica de  $12,94\text{m}^2/\text{g}$ , determinada por BET (*Micromeritics Gemini*). Os pós de  $\text{ZnO}$  (Merck) têm um tamanho médio de partícula de  $0,50\mu\text{m}$  e área superficial específica de  $1,56\text{m}^2/\text{g}$ .



**Figura 14** – DRX do pó de  $\text{TiO}_2$ .



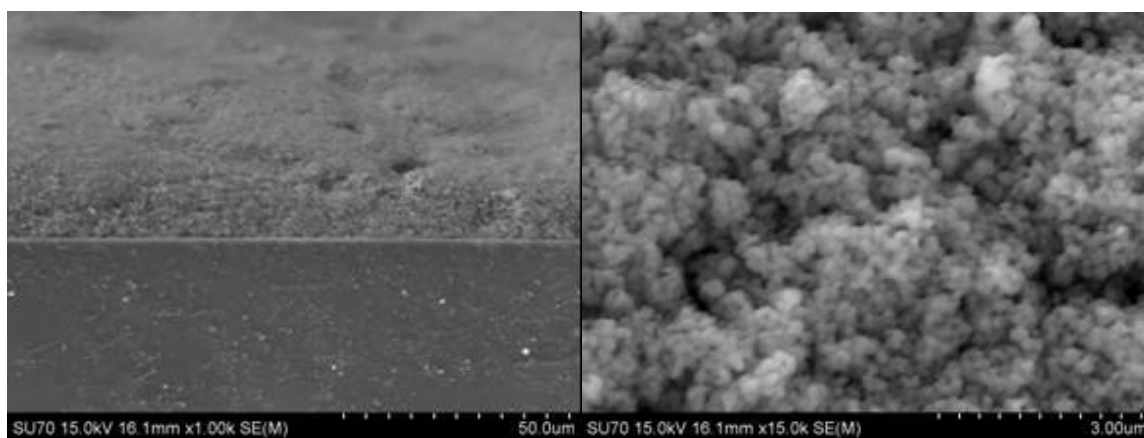
**Figura 15** – DRX do pó de  $\text{ZnO}$

## 3.2 Caracterização das camadas

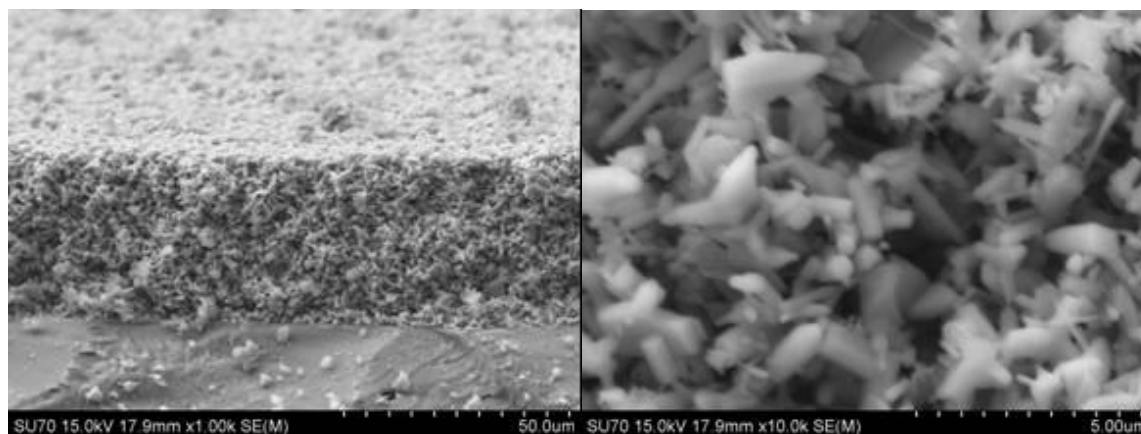
Após serigrafia das camadas de óxidos nas peças cerâmicas procedeu-se à calcinação das mesmas a diferentes temperaturas entre 300 e 1100°C. Seguidamente, foram efectuadas análises de microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microscopia de força atómica (AFM), para observar a morfologia e textura típicas das camadas. As microestruturas de

algumas amostras são apresentadas nas figuras 16 e 17 e as imagens de AFM são apresentadas nas figuras 18 e 19. Estas análises tiveram como objectivo ajudar a definir a temperatura óptima de tratamento das camadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  serigrafadas nas placas cerâmicas. Pode concluir-se que o intervalo de temperatura que assegura a formação de camadas com superior desempenho é relativamente amplo ( $600\text{-}950^\circ\text{C}$ ). Do ponto de vista tecnológico, este intervalo relativamente amplo é interessante, porque traduz a existência de uma tolerância experimental no que diz respeito à preparação dos materiais. No entanto, a necessidade de garantir um comportamento reprodutível impõe restrições operacionais. Acima de  $950^\circ\text{C}$ , há evidência de reacção entre as camadas serigrafadas e o suporte vítreo, como se observa adiante. Esta conclusão resulta também da análise do desempenho fotodegradativo das diferentes amostras, que sugere ser óptimo o desempenho das camadas de  $50\text{g/m}^2$  tratadas a  $850^\circ\text{C}$  [59,60]. Por isso, o trabalho agora realizado corresponde ao uso de amostras processadas nestas condições.

A espessura média das camadas de  $\text{ZnO}$  ( $35\mu\text{m}$ ) é superior à das camadas de  $\text{TiO}_2$  ( $12\mu\text{m}$ ), ainda em consonância com as diferenças de tamanho de grão. Por SEM estimam-se tamanhos médios de partícula de  $1\text{-}3\mu\text{m}$  e  $<1\mu\text{m}$  nas camadas de  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$ , respectivamente, em concordância com os resultados de AFM que se apresentam adiante.

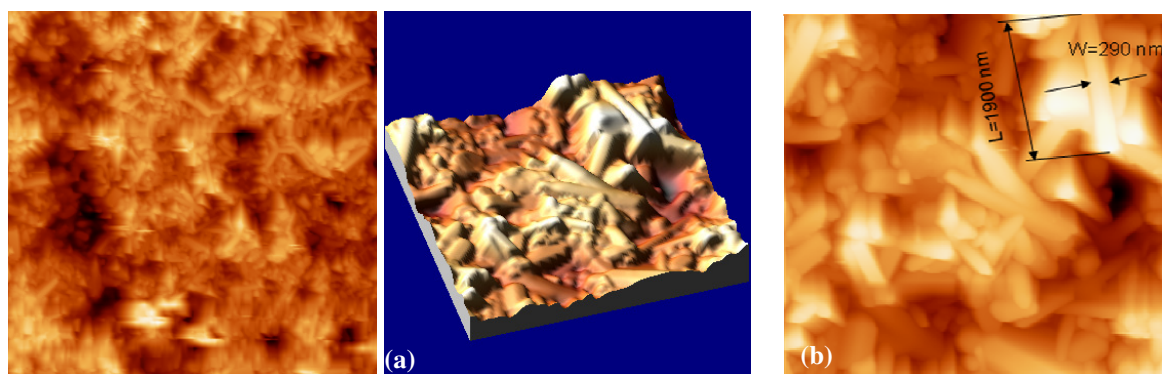


**Figura 16** – Micrografias de SEM das camadas serigrafadas de  $\text{TiO}_2$  ( $50\text{g/m}^2$ ) tratadas a  $850^\circ\text{C}$ .

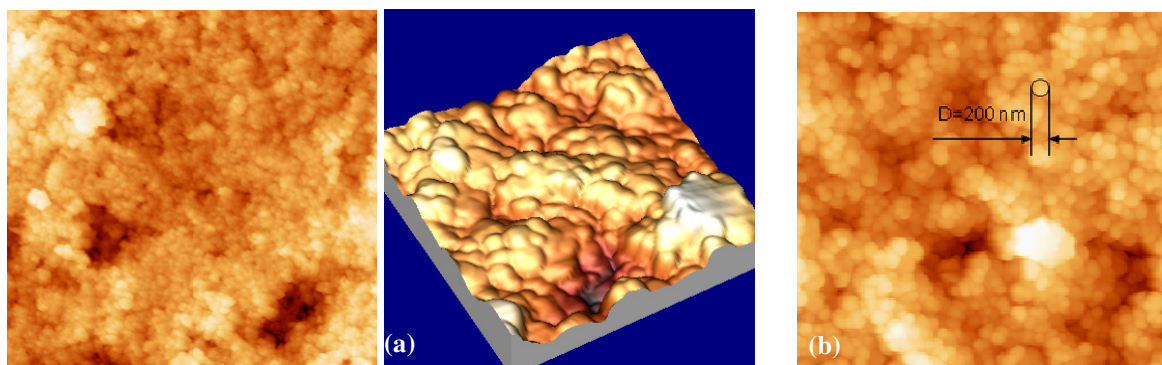


**Figura 17** – Micrografias de SEM de camadas de ZnO ( $50\text{g/m}^2$ ) tratadas a  $850^\circ\text{C}$ .

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) mostram que as camadas de ZnO são mais rugosas que as de  $\text{TiO}_2$ , com valores de rugosidade rms de  $529\text{nm}$  e  $299\text{nm}$ , respectivamente (figuras 18 e 19). Destas imagens observa-se ainda a forma dos grãos, sendo os de ZnO paralelepípedicos ou tabulares, com dimensões médias  $L=1900\text{nm}$  e  $W=290\text{nm}$ , medidas numa área de amostragem de  $5\times 5\mu\text{m}^2$ , enquanto os de  $\text{TiO}_2$  têm forma arredonda, com diâmetro médio de  $200\text{nm}$ , medido numa área de amostragem também de  $5\times 5\mu\text{m}^2$ . Por observação das microestruturas de SEM pode-se verificar que em vez de um revestimento compacto, as camadas apresentam uma morfologia granular, que assegura elevada área superficial e pode beneficiar a acção fotocatalítica.

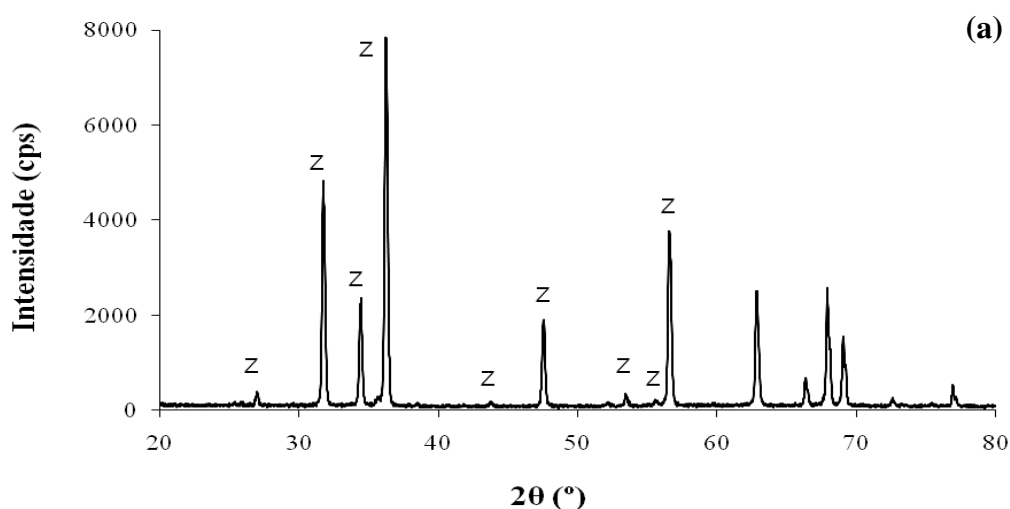


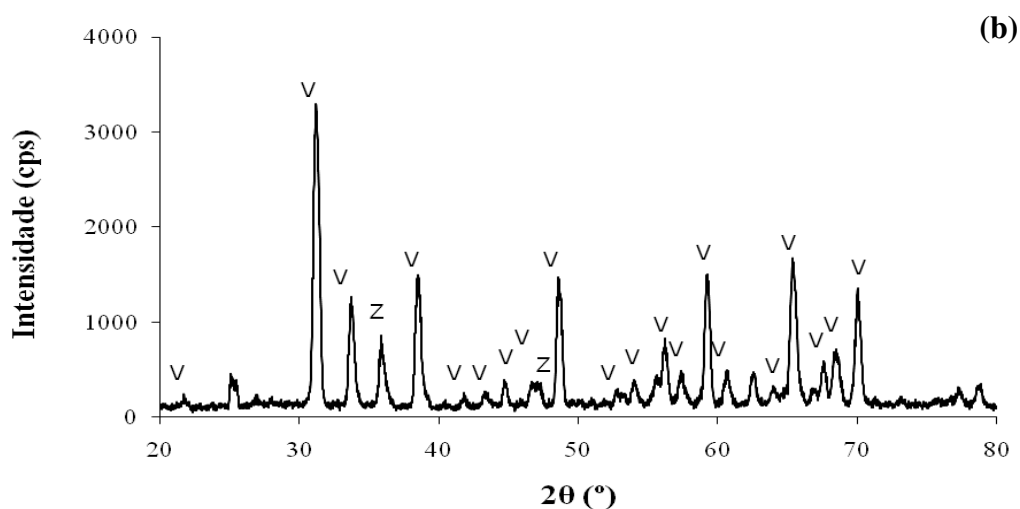
**Figura 18** – Imagem de AFM das camadas de ZnO ( $50\text{g/m}^2$ ), tratadas a  $850^\circ\text{C}$ : (a) A superfície em análise apresenta rugosidade rms de  $529\text{nm}$ , medida numa área de amostragem de  $20\times 20\mu\text{m}^2$  e  $5\times 5\mu\text{m}^2$ , à esquerda e à direita, respectivamente; (b) as dimensões dos cristais são:  $L=1900\text{nm}$  e  $W=290\text{nm}$ , medidas numa área de amostragem de  $5\times 5\mu\text{m}^2$ .



**Figura 19** – Imagem de AFM das camadas de  $\text{TiO}_2$  ( $50\text{g/m}^2$ ), tratadas a  $850^\circ\text{C}$ : (a) a superfície em análise apresenta rugosidade rms de  $299\text{nm}$ , medida numa área de amostragem de  $20 \times 20\mu\text{m}^2$  e  $2 \times 2\mu\text{m}^2$ , à esquerda e à direita, respectivamente; (b) os cristais apresentam diâmetro médio de aproximadamente  $200\text{nm}$ , medido numa área de amostragem de  $5 \times 5\mu\text{m}^2$ .

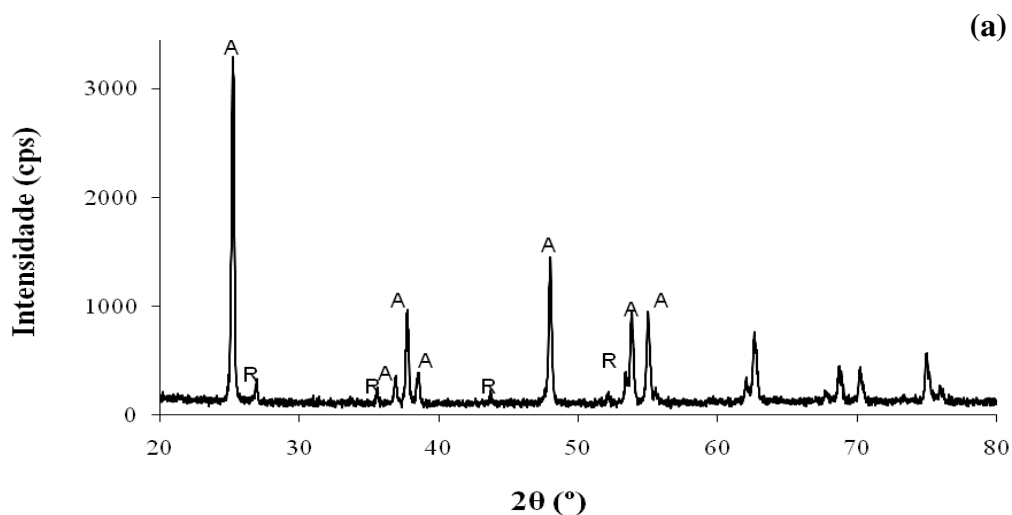
Para perceber se ocorre alguma alteração nas fases cristalinas presentes nas camadas serigrafadas, após cozedura a diferentes temperaturas, efectuaram-se novas análises de DRX. Por observação dos difractogramas, figuras 20 e 21, é possível verificar a prevalência exclusiva de zincite nas camadas de  $\text{ZnO}$ , pelo menos até  $950^\circ\text{C}$ . No entanto, a temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  parece ser excessiva uma vez que se detecta a presença de uma segunda fase, a vilemite (silicato de zinco), que indica a ocorrência de reacção entre a camada activa de óxido e o vidrado, rico em sílica (ver tabela 2). A ocorrência desta reacção tende a reduzir a eficácia degradativa da camada serigrafada, como adiante se mostra.

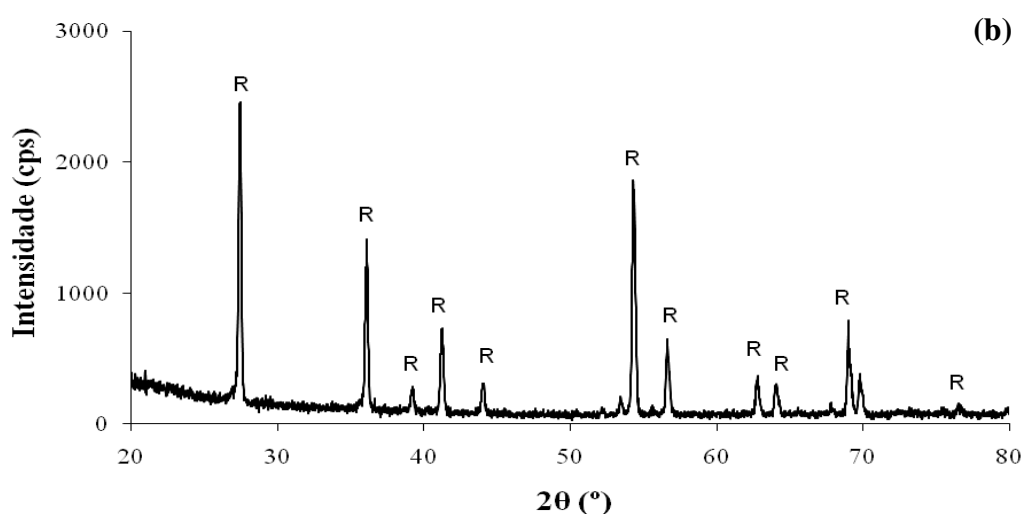




**Figura 20** – Espectro de DRX das camadas de ZnO serigrafadas ( $50\text{g/m}^2$ ) calcinadas a: (a)  $850^\circ\text{C}$  e (b)  $1100^\circ\text{C}$ . Z = ZnO; V = vilemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ).

Nas camadas de  $\text{TiO}_2$  detectam-se duas fases, a anatase e rutilo. À medida que se aumenta a temperatura de cozedura, aumenta também a quantidade de rutilo, sendo a única fase detectada a  $1100^\circ\text{C}$ . Este facto, aliado a uma excessiva reactividade da camada activa com o vidro, resulta numa diminuição da capacidade fotodegradativa.

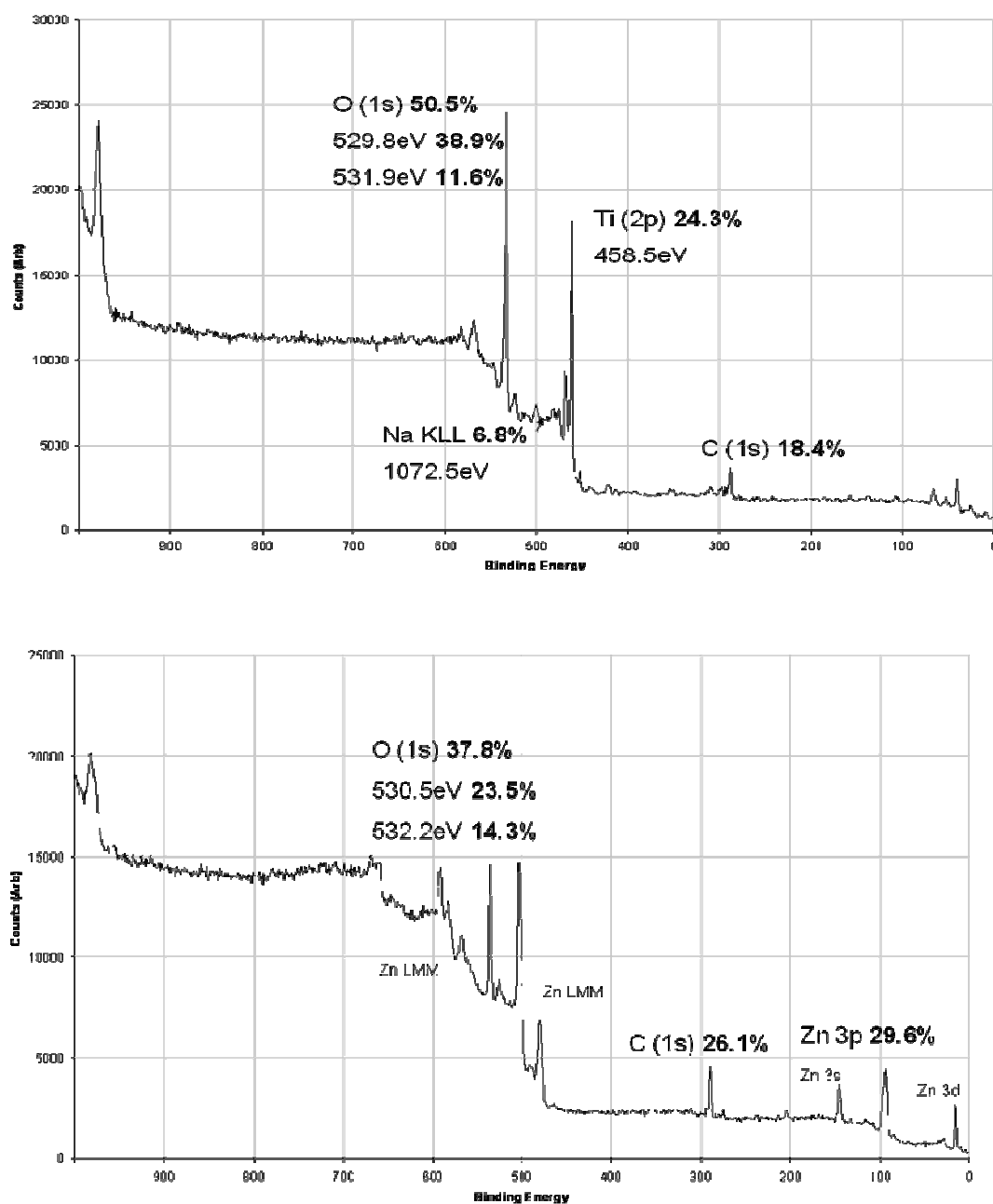




**Figura 21** – Espectro de DRX das camadas de  $\text{TiO}_2$  serigrafadas ( $50\text{g/m}^2$ ) calcinadas a: **(a)**  $850^\circ\text{C}$  e **(b)**  $1100^\circ\text{C}$ . [A = anatase; R = rutilo].

Para detectar a presença de elementos estranhos e não desejados, que se possam difundir do substrato (vidrado) para as camadas de ZnO ou  $\text{TiO}_2$ , foram também efectuadas análises de EDS e XPS. Por exemplo, amostras de ZnO tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  revelaram a presença de Si e Al na superfície [59]. Ao contrário, as camadas de  $50\text{g/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$ , mantêm-se separadas do vidro de suporte. Ao contrário do que aconteceu com o ZnO, não se observa uma zona reactiva extensa, podendo quantificar-se a espessura da camada activa [60].

As análises de XPS efectuadas às camadas de  $\text{TiO}_2$  e ZnO, figura 22 (a) e (b) respectivamente, permitem concluir que as camadas tratadas apresentam elevado grau de pureza, em particular as de ZnO aonde os elementos detectados são o carbono, oxigénio e o zinco. Nas camadas de titânia detecta-se um pico pouco intenso de sódio (6,8% atom.), que traduz a possível migração desta espécie presente no vidro (ver tabela 2) para a superfície da camada. No entanto, a análise revela a prevalência de picos característicos do  $\text{TiO}_2$  [70], com particular destaque para a energia de ligação dos electrões 2p do Ti a 458,5eV. Em ambos os casos, a presença de carbono resulta do contacto com o ar atmosférico.



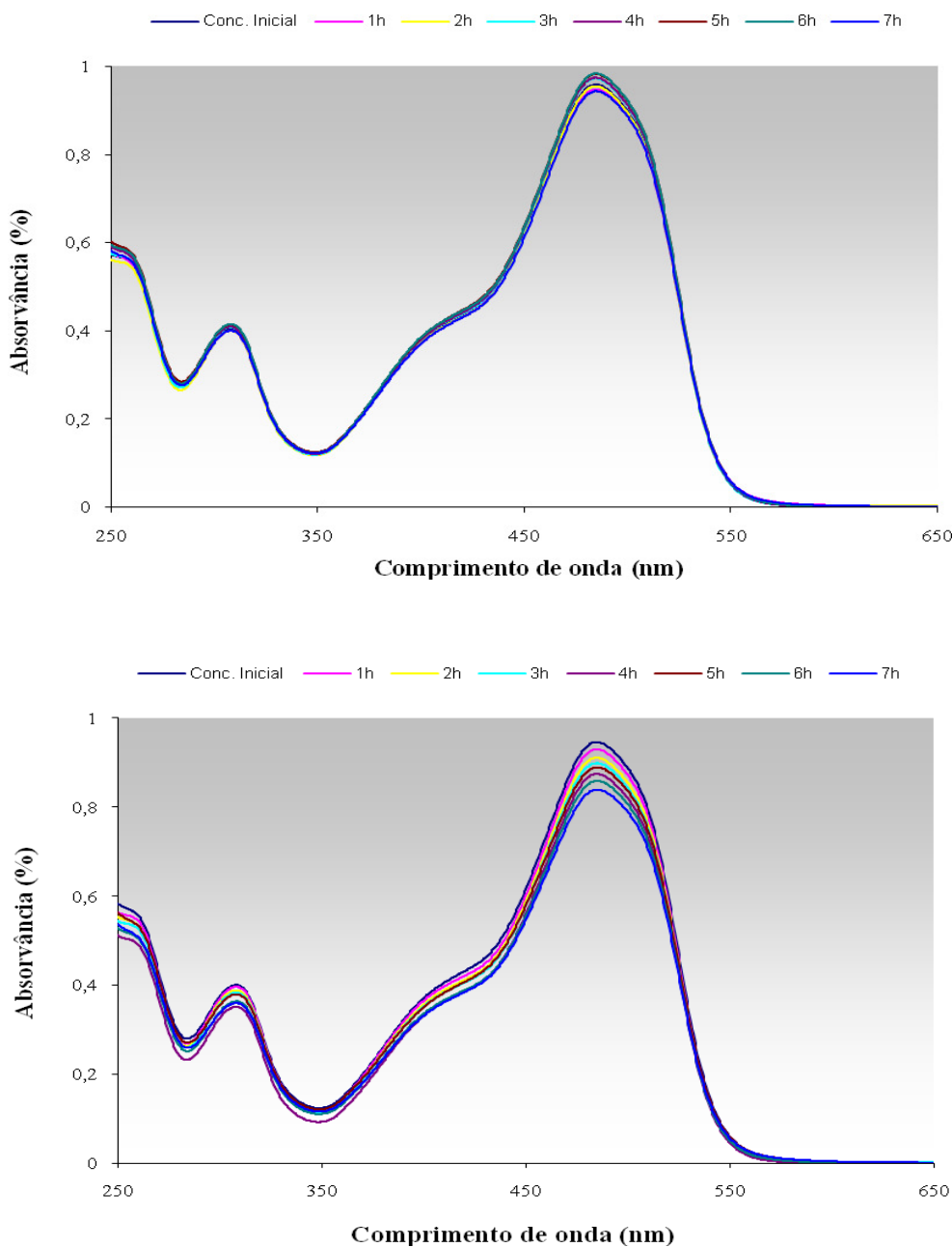
**Figura 22** – Análise de XPS das camadas serigrafadas de TiO<sub>2</sub> e ZnO (50g/m<sup>2</sup>) tratadas a 850°C, em cima e em baixo respectivamente.

### 3.3 Degradação de soluções coradas sob radiação visível

Antes de qualquer estudo de degradação, efectuaram-se ensaios de controlo: (i) fotólise, ou seja, sem peças mas com estimulação por radiação, (ii) no escuro (sem luz artificial ou natural) mas na presença das placas. A evolução dos espectros de absorção,

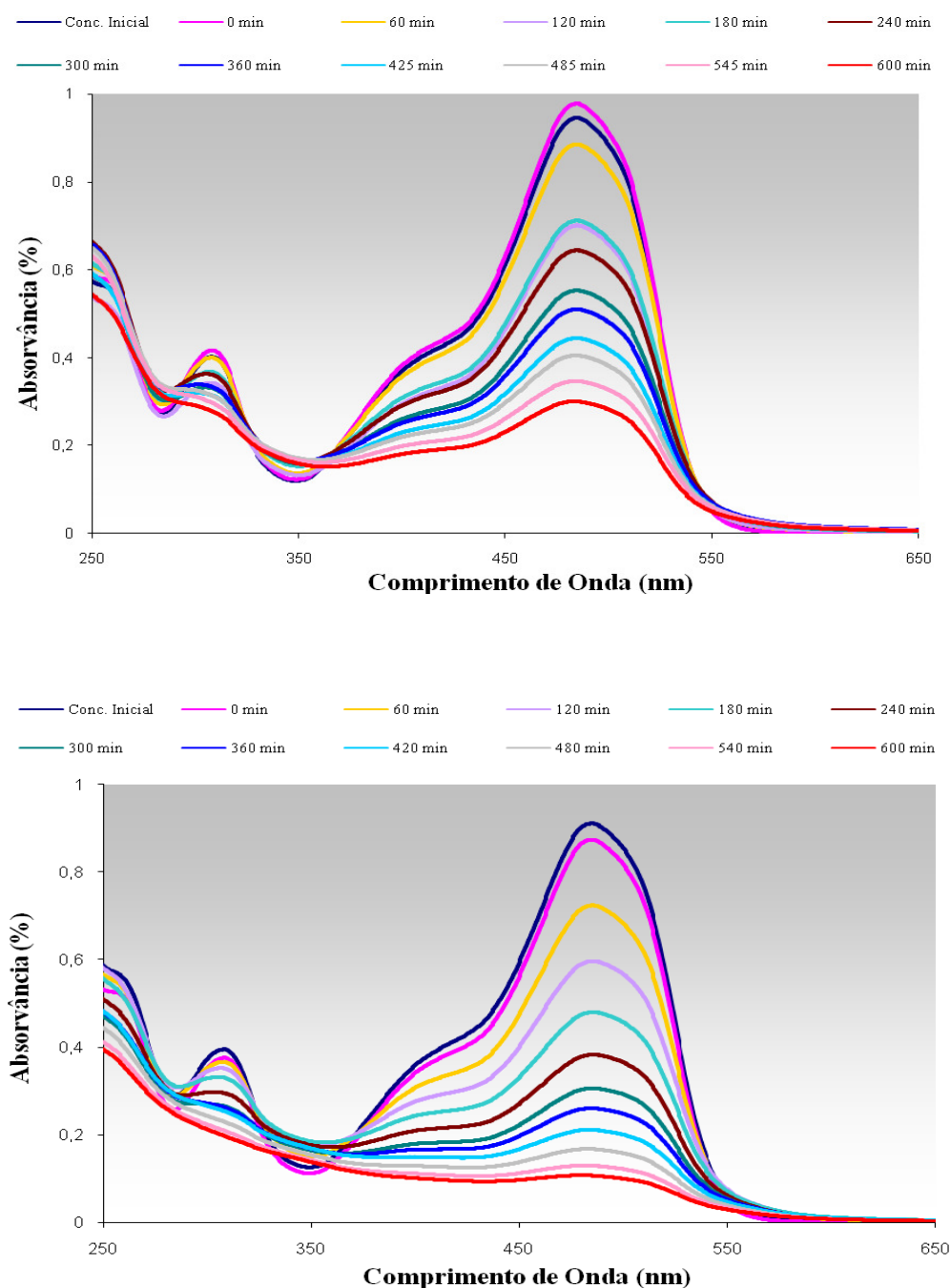


figura 23, revela que tanto a fotólise directa como a ausência de radiação originam reduzida degradação da solução corada de laranja II (< 10% de atenuação do pico).



**Figura 23** – Descoloração de soluções de laranja II (20mg/L): sem peças mas com estimulação por radiação, em cima, e sem luz mas na presença das placas contendo camadas serigrafadas de ZnO e TiO<sub>2</sub> (camada de 50g/m<sup>2</sup>, calcinada a 850°C), em baixo.

A figura 24 mostra a evolução temporal dos espectros de absorção da solução corada, por exposição directa às camadas de TiO<sub>2</sub> e ZnO sob estimulação de luz artificial. É bem visível a descoloração das soluções, por atenuação do pico de absorvância característico.



**Figura 24** - Atenuação do pico de absorvância de 486nm do corante laranja II durante a fotodegradação com camada serigrafada de óxido activo de 50g/m<sup>2</sup>, calcinada a 850°C: TiO<sub>2</sub> (cima) e ZnO (baixo).

A figura 25 mostra a curva cinética que representa a degradação fotocatalítica do corante laranja II quando em contacto com as camadas serigrafadas de ZnO e TiO<sub>2</sub>. A razão  $A/A_0$  traduz a atenuação da intensidade da banda característica do corante, cujo máximo se encontra localizado no comprimento de onda de 486nm ( $\lambda_{\text{max}}=486\text{nm}$ ), tal

como se vê na figura 24. Estes resultados mostram que as camadas serigrafadas são razoavelmente eficazes na fotodegradação do corante, uma vez que, por observação das figuras se pode notar uma diminuição da intensidade da banda ( $\lambda_{\text{max}} = 486\text{nm}$ ) de cerca de 70% para o dióxido de titânio e de 80% para o óxido de zinco, com um tempo reaccional de 10 horas. Para efeitos comparativos, efectuaram-se testes de fotodegradação de soluções coradas de laranja II com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  em suspensão.

Seguindo a metodologia proposta por diferentes autores [29,53], estes resultados permitem fazer uma análise semi-quantitativa do processo fotodegradativo, estimando as taxas aparentes de reacção. Assume-se que o processo segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Neste, a taxa reaccional é proporcional à taxa de cobertura do material fotocatalítico pelas moléculas do corante ( $\theta$ ):

$$r = k\theta = kKC/(1 + KC) \quad (1)$$

Nesta equação  $k$  é a constante cinética real, que inclui parâmetros como a massa de catalisador e o fluxo de fótons eficientes,  $C$  é a concentração de corante em solução e  $K$  é a constante de equilíbrio de adsorção. Como nestas condições experimentais, a concentração inicial de corante é muito baixa ( $C_0 = 20\text{mg/L}$ ),  $KC \ll 1$  (na equação 1) e a reacção segue aproximadamente um mecanismo de primeira ordem, dito de pseudo-primeira ordem:

$$r = -dC/dt = kKC = k'_a C \quad (2)$$

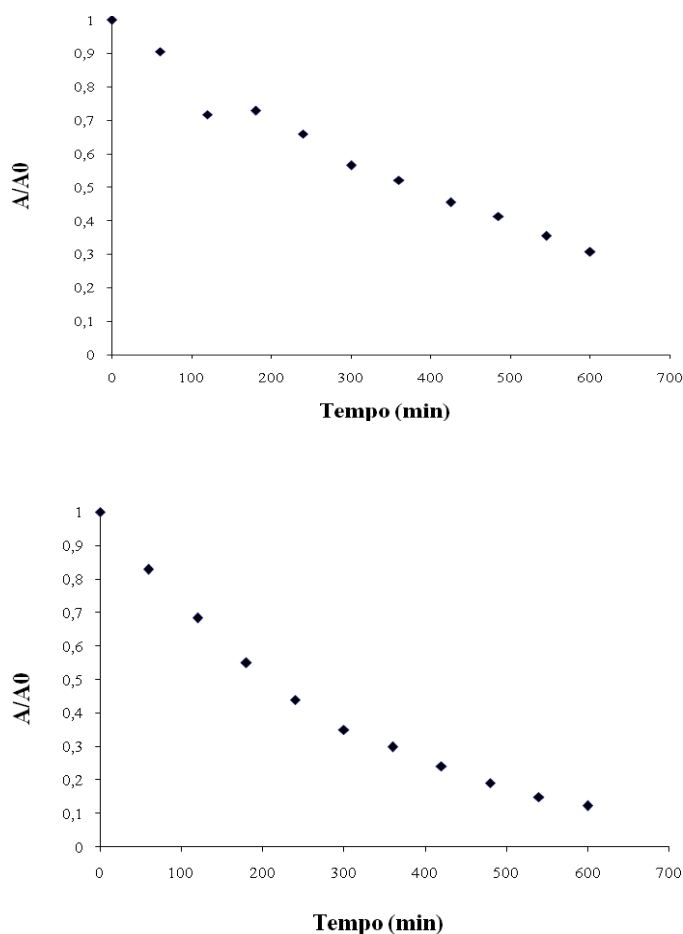
onde  $k'_a$  é a constante cinética. A forma integral  $C = f(t)$  da taxa reaccional é dada por:

$$\ln (C_0/C) = k_a t \quad (3)$$

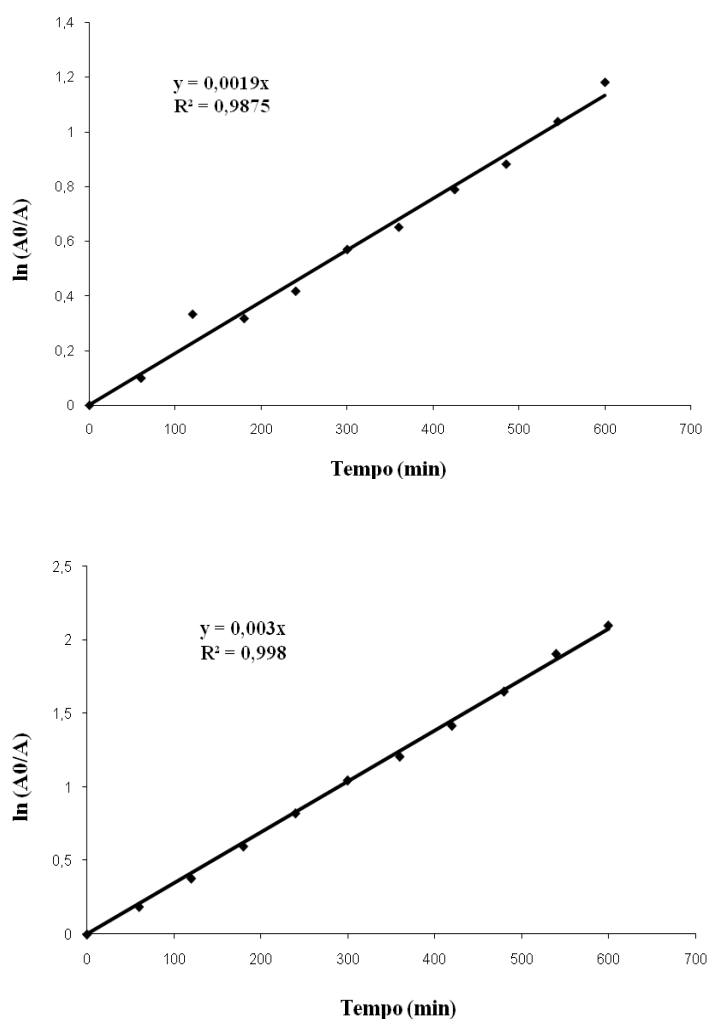
Como no presente trabalho se mediu a absorvância ( $A$ ) de soluções coradas e não a sua concentração, assume-se que estes parâmetros são directamente proporcionais e aplica-se a equação seguinte:

$$\ln (A_0/A) = k_a t \quad (4)$$

A linearização das curvas na figura 25 origina as rectas da figura 26. Em geral, o coeficiente de correlação da relação linear é elevado ( $> 0,97$ , como mostrado na figura 26), confirmando que a cinética da reacção segue a uma lei de pseudo-primeira ordem. O declive das linhas rectas traduz a constante de velocidade aparente da reacção ( $k_a$ ).



**Figura 25** – Atenuação do pico de absorvância do laranja II (486nm) por fotodegradação com placas cerâmicas contendo camadas serigrafadas ( $50\text{g/m}^2$ ) e calcinadas a  $850^\circ\text{C}$  de:  $\text{TiO}_2$  (em cima) e  $\text{ZnO}$  (em baixo).



**Figura 26** – Linearização das curvas apresentadas na figura 25. Os valores inseridos correspondem à constante de velocidade aparente da reacção ( $k_a$ ) e ao factor de correlação linear.

Até ao momento não há informação bibliográfica sobre o comportamento fotocatalítico de camadas de ZnO depositadas num suporte, sendo difícil fazer uma comparação directa com os resultados agora obtidos. No entanto, existem resultados de ZnO em suspensão. A taxa de descoloração máxima obtida com camadas de ZnO ( $k_a = 3,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) é mais baixa do que a referida por Daneshvar *et al.* [47], que estimaram um valor máximo de  $1,41 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  na degradação fotocatalítica do corante ácido vermelho 14 com ZnO em suspensão e sob radiação UV. Nishio *et al.* [48] indicaram que a taxa de descoloração do corante azo laranja II com ZnO em suspensão depende linearmente da intensidade da luz ultra-violeta. Estimaram uma velocidade de  $7,92 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  quando a intensidade da radiação era de  $3,68 \text{ W m}^{-2}$ . No reactor agora ensaiado, a taxa de

descoloração de soluções de laranja II (20mg/L) por partículas de ZnO em suspensão (1g/L) foi de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , o que prova a importância do uso de radiação UV para acelerar o processo. Ainda assim a percentagem de descoloração pode atingir valores elevados (acima de 80%).

Ao contrário do ZnO, existem resultados bibliográficos referentes ao uso de  $\text{TiO}_2$  em diferentes substratos. A taxa de descoloração agora obtida com camadas tratadas em condições óptimas foi de  $k_a = 1,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , mais baixa que a estimada por Fernández *et al.* [53] na degradação de ácido málico por  $\text{TiO}_2$  depositado em vidro e aço ( $k_a \sim 8,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) sob irradiação UV. Com suspensões (1g/L) de  $\text{TiO}_2$  a taxa de descoloração foi superior ( $8,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). Com as camadas serigrafadas agora testadas conseguiu-se uma percentagem de descoloração máxima de 69%.

A comparação entre os dois materiais sugere melhor comportamento do ZnO, tal como foi observado por Kansal *et al.* [29] e por Sakthivel *et al.* [44], com uso de luz visível. Estes autores indicam a superior absorção de radiação pelo ZnO como factor responsável pelo melhor desempenho relativo.

Estes resultados permitem concluir que as camadas de  $50 \text{ g/m}^2$  tratadas a  $850^\circ\text{C}$  são relativamente eficazes, sendo utilizadas para avaliar o efeito de alguns parâmetros operativos.

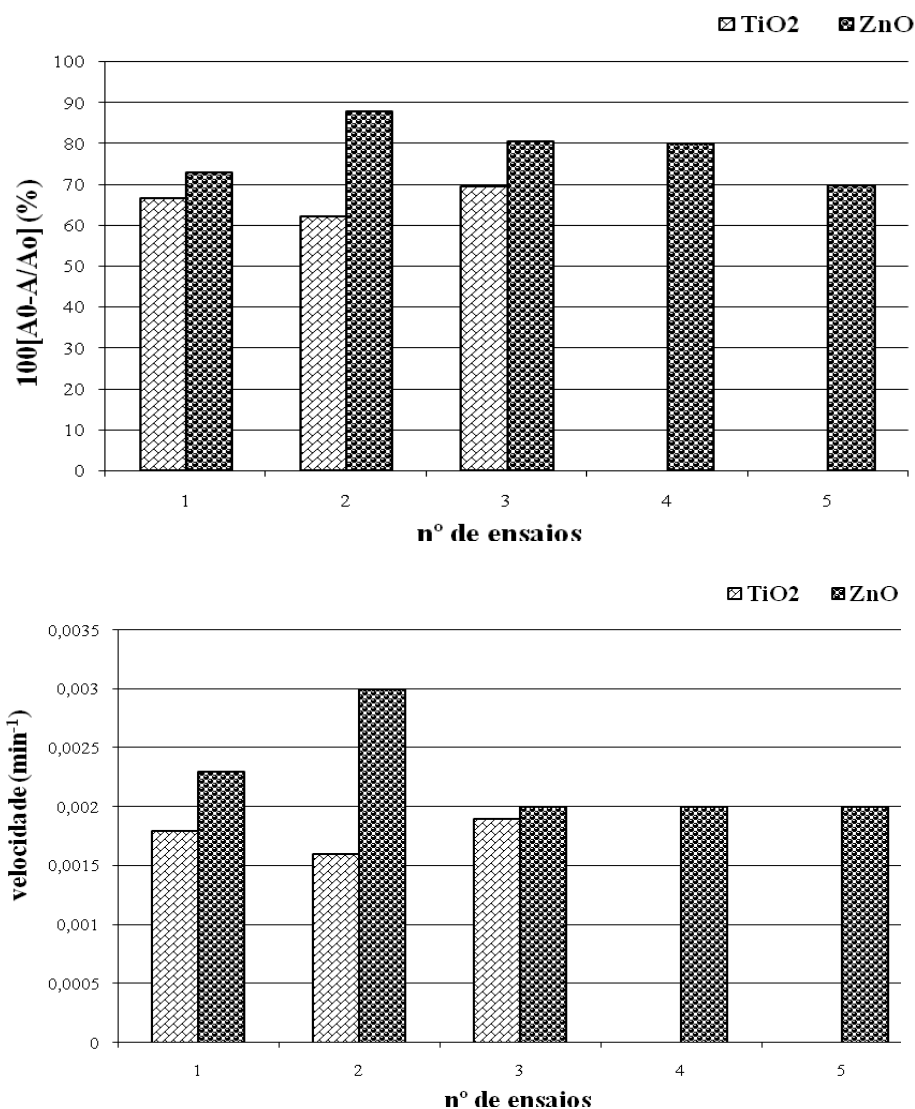
### **3.3.1 Ensaios sequenciais de reprodutibilidade**

Avaliou-se a reprodutibilidade e durabilidade da acção degradativa das camadas serigrafadas, com repetição de ensaios em condições constantes (pH = 10 e concentração de corante = 20mg/L) e lavagem das peças em água corrente após cada teste.

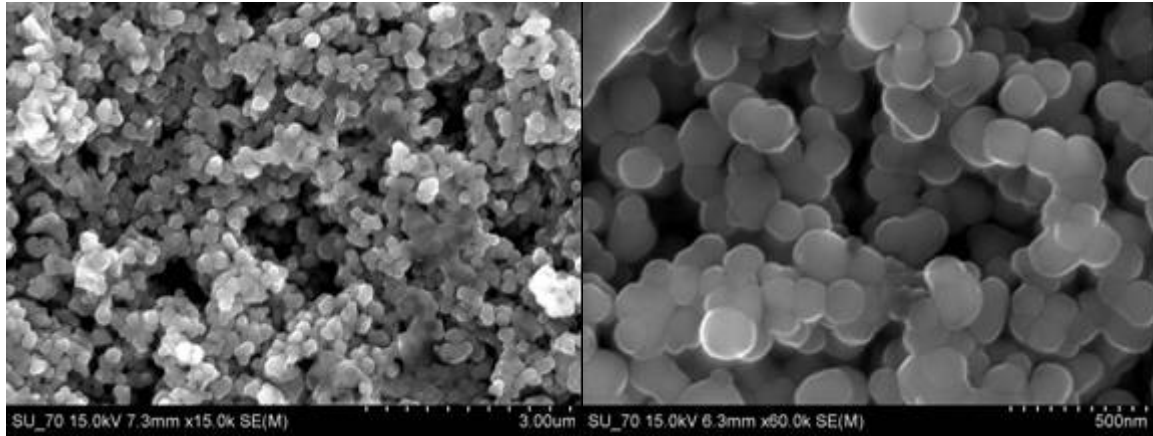
A figura 27 mostra que as oscilações na percentagem máxima de descoloração são inferiores a 10%, com excepção do segundo ensaio com a camada de ZnO que revelou um desempenho anormalmente elevado. Também as oscilações na velocidade aparente do processo são inferiores a 15%, com excepção do caso acima mencionado. Estas observações traduzem razoável fiabilidade no desempenho dos materiais em situações

experimentais controladas e mostram também que as camadas podem ser usadas eficazmente em ensaios sucessivos. A análise microestrutural e composicional (SEM/EDS) efectuada sobre as camadas após uso sucessivo (ver figuras 28 a 31) confirma não terem ocorrido alterações significativas relativamente ao estado inicial (ver figuras 16 e 17).

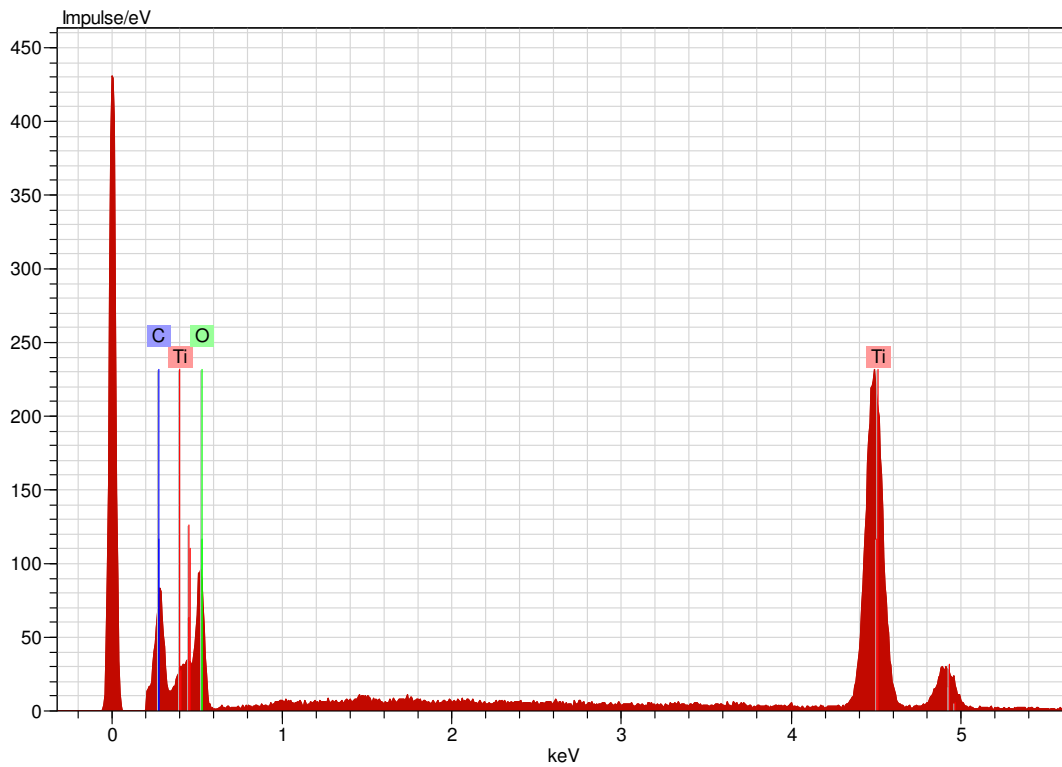
A figura 27 mostra também que o desempenho das camadas de ZnO é superior ao das camadas de TiO<sub>2</sub>, como acima se indicou.



**Figura 27** – Evolução sequencial da capacidade fotodegradativa (máxima descoloração e constante de velocidade aparente) das camadas serigrafadas de TiO<sub>2</sub> e ZnO (50g/m<sup>2</sup>, 850°C) em contacto com a solução de laranja II (20mg/L).

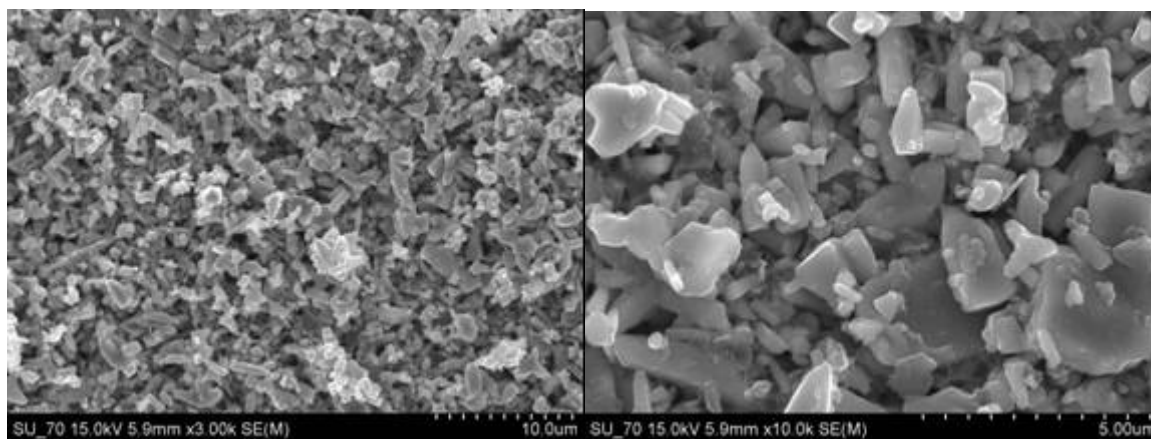


**Figura 28** – Micrografias de SEM de camadas de  $\text{TiO}_2$  ( $50\text{g/m}^2$  calcinadas a  $850^\circ\text{C}$ ), após uso em ciclos sucessivos.

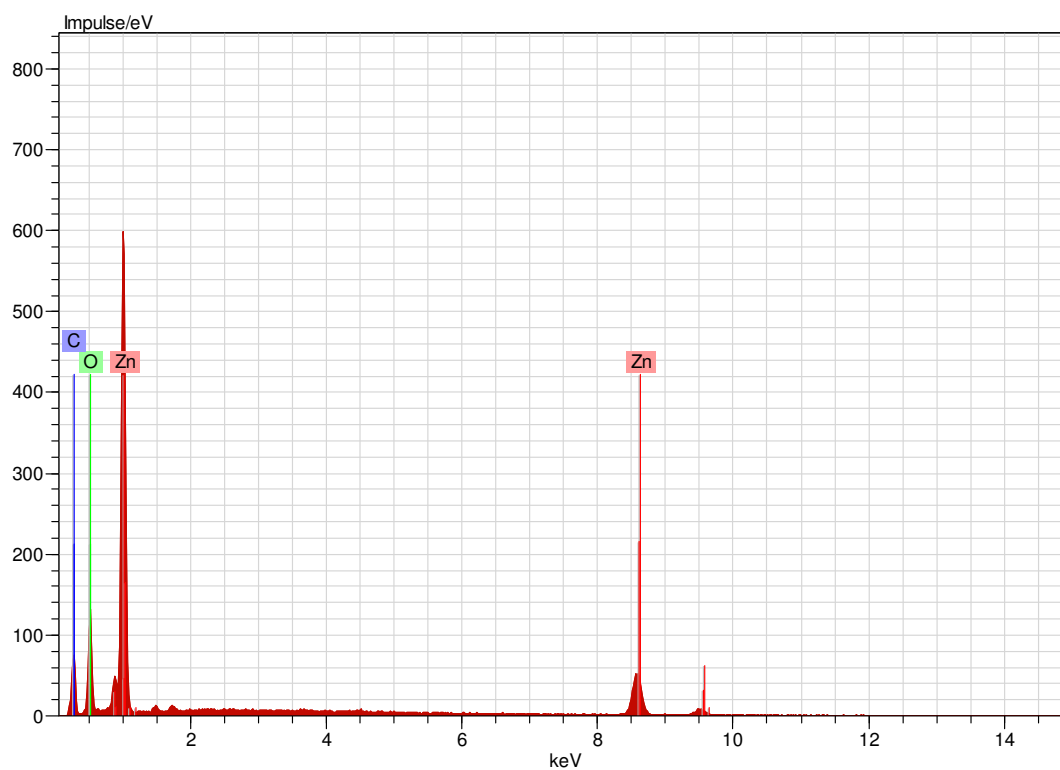


**Figura 29** – Espectro de EDS das camadas de  $\text{TiO}_2$  ( $50\text{g/m}^2$  calcinadas a  $850^\circ\text{C}$ ) após uso em ciclos sucessivos.





**Figura 30** – Micrografias de SEM de camadas de ZnO ( $50\text{g/m}^2$  calcinadas a  $850^\circ\text{C}$ ), após uso em ciclos sucessivos.

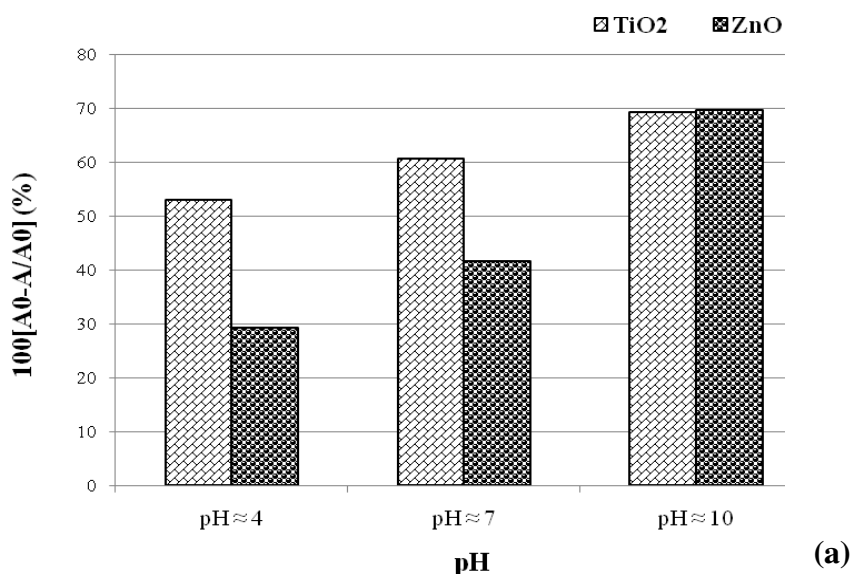


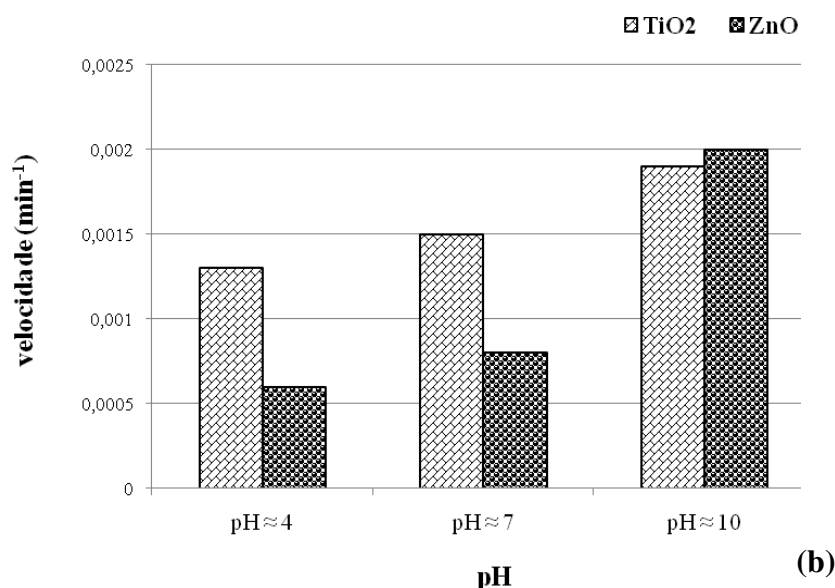
**Figura 31** – Espectro de EDS de camadas de ZnO ( $50\text{g/m}^2$  calcinadas a  $850^\circ\text{C}$ ), após uso em ciclos sucessivos.

### 3.3.2 Variação do pH

Os efluentes provenientes de indústrias têxteis têm, normalmente, valores de pH que podem oscilar consideravelmente. Além disso, a geração de radicais hidroxilo é também função do pH da solução. Assim, o valor de pH é relevante no processo de fotodegradação dos corantes. Para estudar este efeito, fez-se variar o valor de pH entre 4 e 10, quer por adição de HCl (1M) ou NaOH (1M).

A figura 32 (a) mostra a descoloração conseguida ao fim de aproximadamente 600 minutos, para pH ácido, neutro e básico, com o uso de camadas de TiO<sub>2</sub> e ZnO. No caso do TiO<sub>2</sub>, não se observa uma variação significativa no grau de degradação quando se altera o pH. Já no caso do ZnO a diferença é bem mais acentuada. Para pH 4 e 7 o grau de degradação conseguido com ZnO é bem inferior ao obtido com TiO<sub>2</sub>, sendo no entanto superior a pH 10, como antes se mostrou. Igual tendência é registada na velocidade de degradação – figura 32 (b).





**Figura 32** – Valores de máxima descoloração (a) e constante de velocidade aparente da reacção (b) de fotodegradação da solução corada de laranja II (20mg/L) por camadas serigrafadas de TiO e ZnO (50g/m<sup>2</sup>, 850°C), em função da variação de pH.

Com ZnO, uma evolução semelhante da eficiência fotocatalítica na descoloração de corante azo com o pH foi reportada por outros autores [44,71,72], com aumento da taxa de degradação quando incrementaram o pH da solução. A interpretação do efeito do pH na eficiência da descoloração do processo fotocatalítico é complexa, atendendo à multiplicidade de variáveis em jogo. Primeiro, está relacionada com as características ácido-base da superfície do óxido metálico e pode ser explicada com base no ponto de carga nula ou zero (pcz). A adsorção de moléculas de água à superfície de um metal é seguida pela dissociação de grupos OH<sup>-</sup>, originando a cobertura por grupos metal hidróxido (M–OH) quimicamente equivalentes [73]. Devido ao comportamento anfotérico da maioria dos hidróxidos metálicos, ambas as reacções de equilíbrio se podem considerar:



O ponto de carga zero do ZnO é  $9,0 \pm 0,3$ . Como tal, a superfície do ZnO encontra-se carregada positivamente abaixo de pH 9 e negativamente acima deste valor, devido à adsorção de  $\text{OH}^-$ . A presença de elevada concentração de iões  $\text{OH}^-$  na superfície das partículas, assim como o meio de reacção, favorece a formação de radicais  $\text{OH}^\bullet$ , consideradas as espécies oxidantes activas no processo de descoloração. Como tal o aumento da sua concentração, observado a pH neutro ou ligeiramente acima, resulta na melhoria da eficiência do processo [72]. Sakthivel *et al.* [44] observaram um comportamento semelhante na degradação do corante ácido castanho 14. Observaram que a eficiência fotocatalítica do ZnO é superior a pH básico, apesar da adsorção de moléculas de corante ser menor nessa região de pH. Sharma *et al.* e Neppolian *et al.* [33,38] observaram tendências semelhantes.

Como foi dito atrás, no caso do  $\text{TiO}_2$  não se observa uma variação significativa no grau de degradação para os diferentes valores de pH testados. No entanto, alguns autores [4,28] observaram um aumento da taxa de degradação com a diminuição do valor de pH. O pcz das partículas de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) é observado a  $\text{pH} = 6,8$ , pelo que a sua superfície estará carregada positivamente em meio ácido ( $\text{pH} < 6,8$ ), e negativamente em meio básico ( $\text{pH} > 6,8$ ) [44].

Zhang *et al.* [74] observaram que o  $\text{TiO}_2$  é um fotocatalisador mais activo na degradação de eosina em meio ácido (particularmente a  $\text{pH} = 4$ ). No entanto, Sakthivel *et al.* [44] observaram que a reacção fotocatalítica ocorre também em meio alcalino. Os resultados experimentais sugerem que a reacção fotocatalítica ocorre não só na superfície do catalisador, mas também na vizinhança da sua superfície.

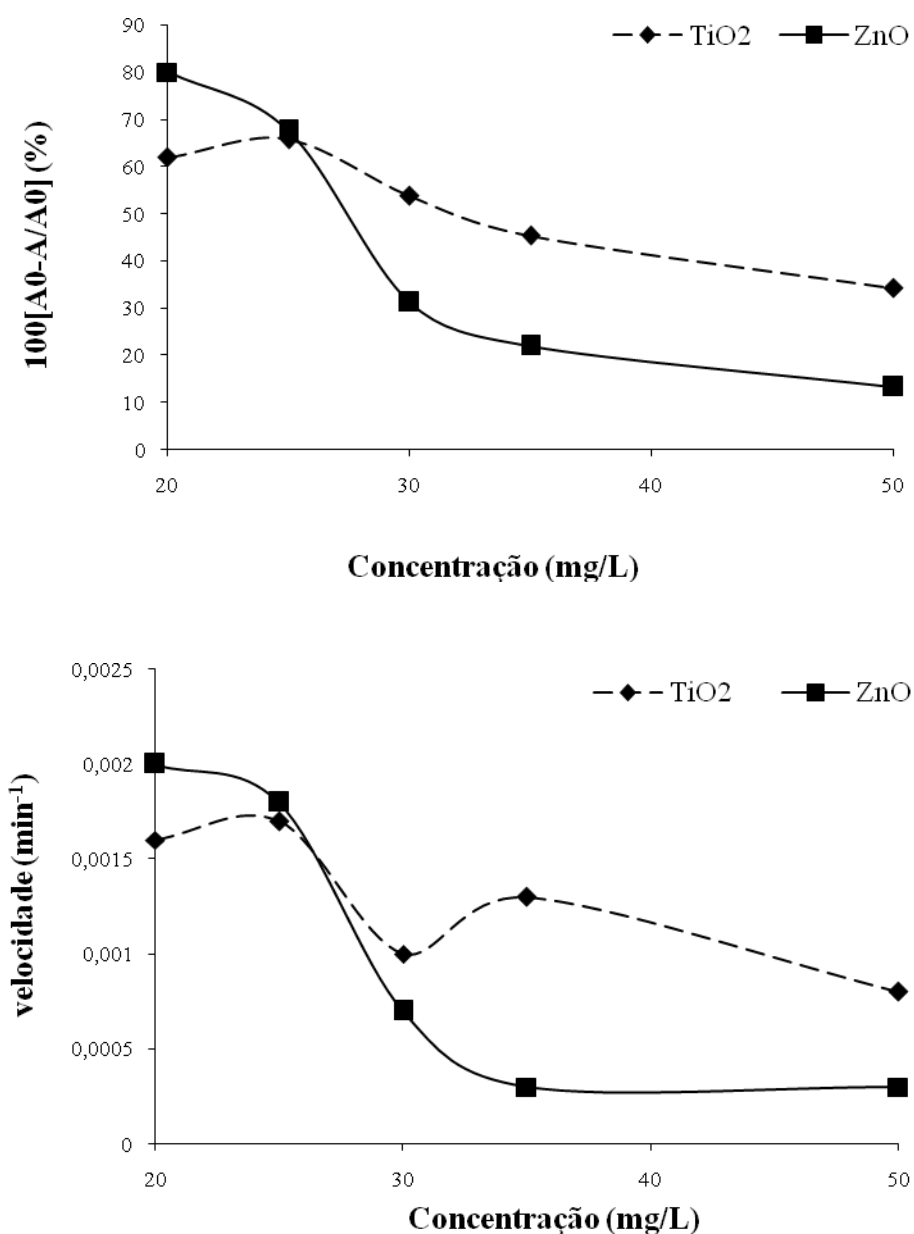
O efeito inibidor parece ser mais pronunciado no intervalo de pH 11-13. Para elevados valores de pH os radicais hidroxilo são removidos com tal rapidez que não têm tempo para reagirem e degradarem os corantes [74,76]. O pH afecta não só as propriedades superficiais do  $\text{TiO}_2$ , mas também a dissociação dos corantes e a formação de radicais hidroxilo. De facto a interpretação do efeito do pH no processo fotodegradativo é muito complicada, uma vez que três reacções distintas podem contribuir para a degradação de corantes, nomeadamente, ataque do radical hidroxilo, oxidação directa por lacunas e redução directa por electrões na banda de condução. A importância de cada uma depende da natureza do substrato e do valor de pH [77]. Neppolian *et al.* [43] assumiram que a

reação principal ocorre por ataque do radical hidroxilo, facto que pode ser favorecido pela elevada concentração de radicais hidroxilo para valores de pH neutros. Outra explicação para o efeito do pH pode estar relacionada com mudanças nas características químicas do corante, especificamente na sua protonação ou desprotonação, que pode mudar as condições de adsorção e a actividade redox.

### **3.3.3 Variação da concentração**

O efeito da concentração de laranja II em solução na sua degradação fotocatalítica foi testado no intervalo de 20 a 50mg/L.

Como se pode observar nos gráficos da figura 33, a taxa de degradação aumenta com a diminuição da concentração de corante. O mesmo efeito foi observado por Neppolian *et al.* [43] durante a degradação fotocatalítica de três corantes têxteis (amarelo reactivo, vermelho reactivo e azul reactivo) usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador e sob exposição solar. Estes autores sugeriram que à medida que a concentração de corante aumenta, a superfície de catalisador necessária para promover a degradação deve também aumentar. Como o tempo de iluminação (cerca de 600 minutos em cada ensaio) e a quantidade de catalisador ( $50\text{g/m}^2$ ) são constantes, a concentração de radicais hidroxilo formados na superfície do  $\text{TiO}_2$  será também fixa. Então o número relativo de radicais livres disponíveis para decompor maior número de moléculas de corante é insuficiente para promover uma descoloração tão efectiva [78].



**Figura 33** – Valores de máxima descoloração e constante de velocidade aparente da reacção de fotodegradação da solução corada de laranja II (pH 10) por camadas serigrafadas de TiO<sub>2</sub> e ZnO (50g/m<sup>2</sup>, 850°C), em função da concentração de corante.

Igual tendência foi observada com o ZnO. Em termos comparativos o TiO<sub>2</sub> é mais eficiente para concentrações superiores (50, 35 e 30mg/L), observando-se um grau de descoloração de 53% para concentração de 30mg/L, a uma velocidade de 0,001min<sup>-1</sup>. Com ZnO consegue-se um grau de descoloração de aproximadamente 80% a uma velocidade de 0,002min<sup>-1</sup>, para concentrações mais baixas (20mg/L). Quando a concentração da solução

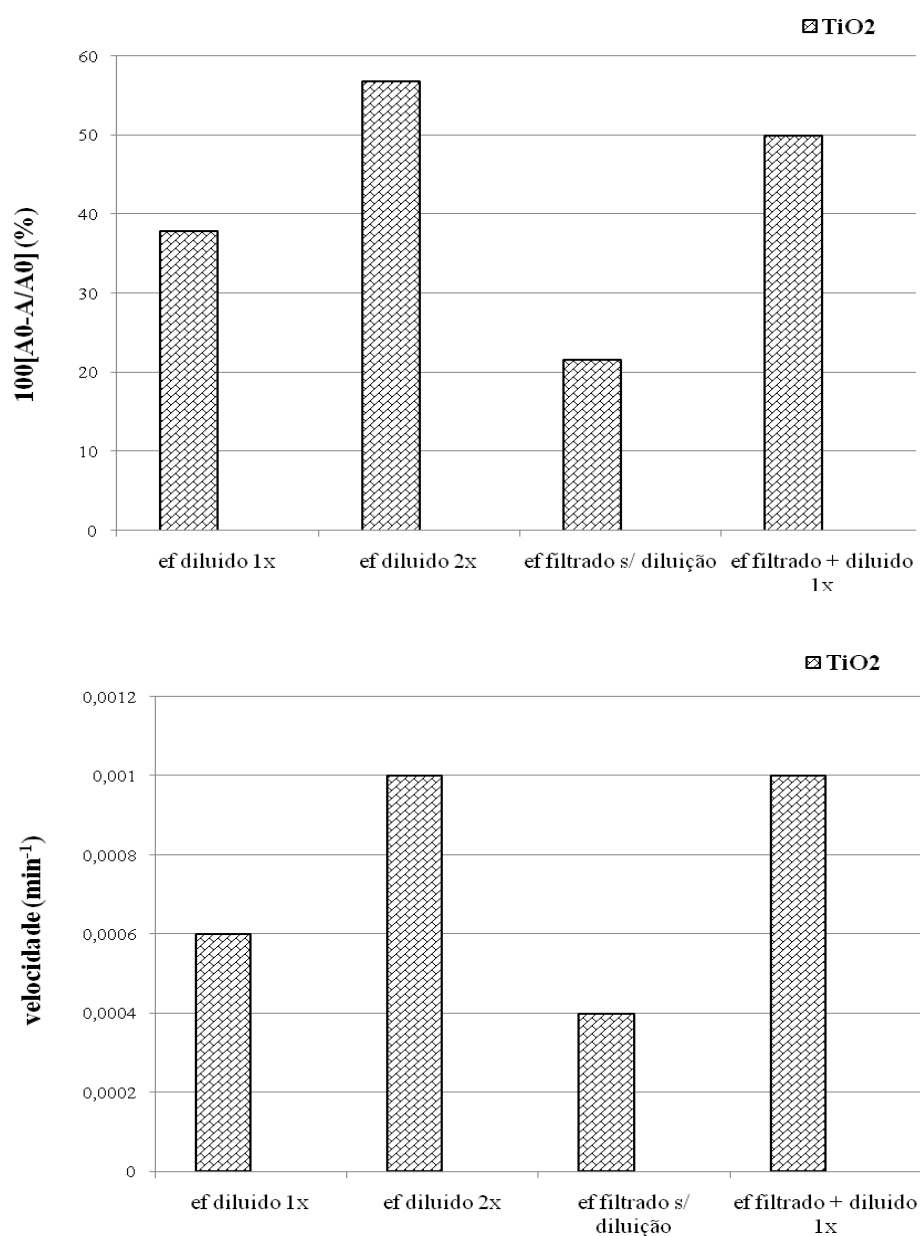
corada é igual a 25mg/L, o desempenho dos dois materiais é muito semelhante, tanto em termos de percentagem de descoloração como na velocidade do processo, como se pode ver na figura 33.

### **3.4 Degradação fotocatalítica de efluentes têxteis**

Uma vez testada a degradação de soluções coradas simples elaboradas no laboratório, que permitiram aferir as condições óptimas do processo, testou-se a descoloração de efluentes complexos provenientes da indústria têxtil. Importa referir que se desconhece a natureza e características dos fluxos residuais a tratar, sendo apenas certo que provêm de unidades industriais distintas e de recolhas efectuadas também em alturas distintas. Por isso, os ensaios efectuados têm carácter preliminar e pretende-se apenas aferir da potencialidade da técnica na descoloração de efluentes deste tipo.

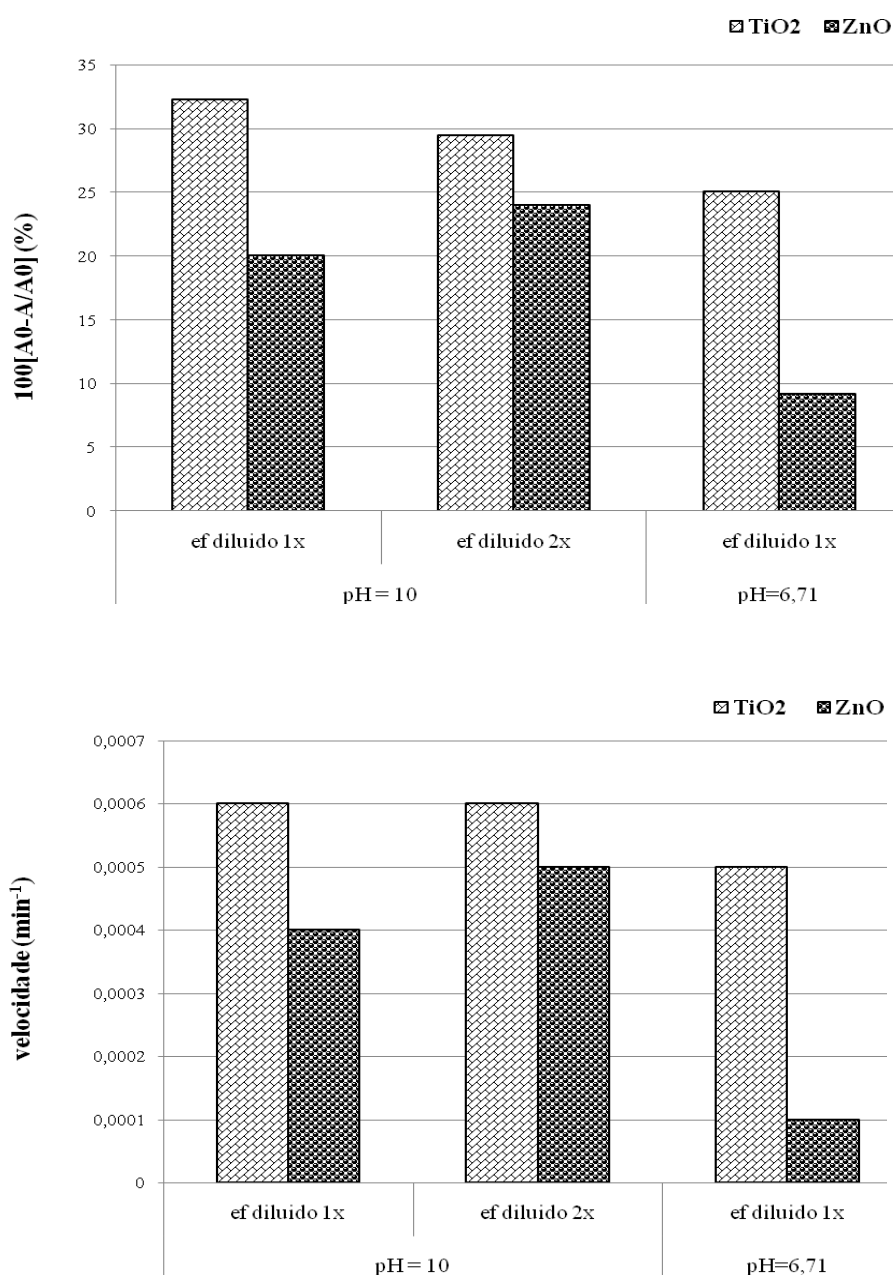
Numa primeira fase, testou-se um efluente (designado por efluente A) apenas com o dióxido de titânio. Como se pode observar pela figura 34, o ensaio que envolve o uso directo de efluente sem diluição com filtração revela reduzido grau de descoloração, de apenas 20%, melhorando quase para o dobro quando se efectua uma diluição (1L de efluente + 1L de água). Com uma segunda diluição, consegue-se quase 60% de descoloração.

Com o segundo efluente (efluente B), os ensaios envolveram os dois catalisadores, mas obteve-se maior eficiência com o  $\text{TiO}_2$  (figura 35). No entanto, a eficiência de descoloração é muito inferior à conseguida com o efluente A, e para tentar incrementá-la acidificou-se a solução. Com pH 6,7 a eficiência do  $\text{ZnO}$  é muito mais baixa que a do  $\text{TiO}_2$ , não se atingindo sequer os 10% de descoloração. Esta quebra de desempenho é concordante com a observada com este óxido na descoloração de soluções de laranja II, confirmando a necessidade em ajustar o pH da solução para valores alcalinos. De novo, o efeito da variação de pH no desempenho fotodegradativo do  $\text{TiO}_2$  é menos acentuado que com o outro óxido.



**Figura 34** – Valores de máxima descoloração e constante de velocidade aparente da reacção de fotodegradação de efluente têxtil A, por camadas serigrafadas de TiO<sub>2</sub> (50g/m<sup>2</sup>, 850°C), a pH = 10.

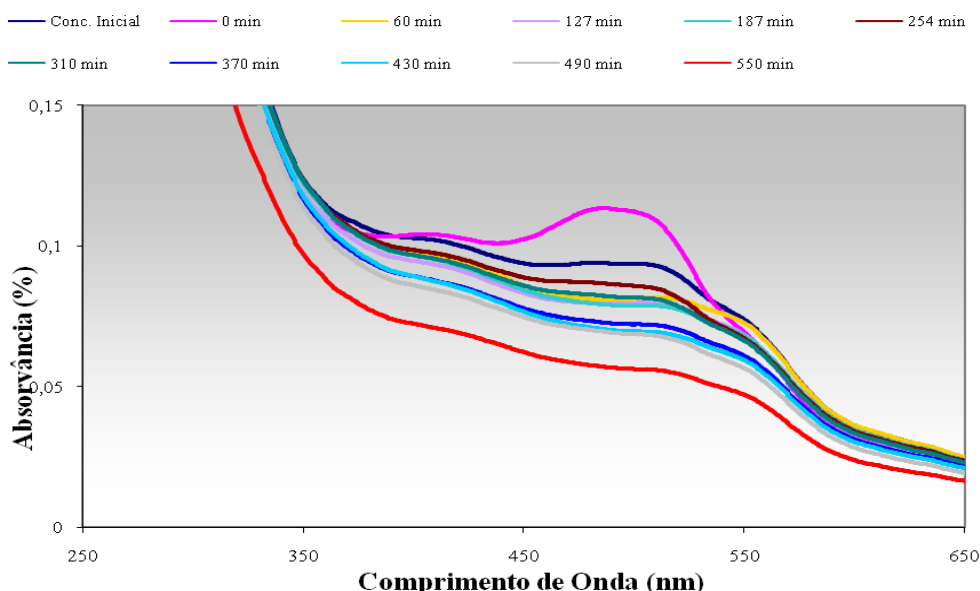




**Figura 35** – Valores de máxima descoloração e constante de velocidade aparente da reacção de fotodegradação de efluente têxtil B, por camadas serigrafadas de TiO<sub>2</sub> e ZnO (50g/m<sup>2</sup>, 850°C), a pH 10 e 6,7.

A figura 36 mostra a evolução dos espectros de absorvância do efluente A com o tempo de exposição, sendo possível observar que não existe um pico bem definido, dada a coloração escura e difusa do fluxo residual. Por isso também a aferição da descoloração pela medição da absorvância é menos eficaz para avaliar o desempenho fotodegradativo

das camadas serigrafadas. Além disso, observou-se a existência de partículas em suspensão nos ensaios que incluíram uma etapa de filtração, que podem naturalmente dificultar ou impedir o avanço da radiação para a superfície das camadas e, dessa forma, inibir o processo fotocatalítico.



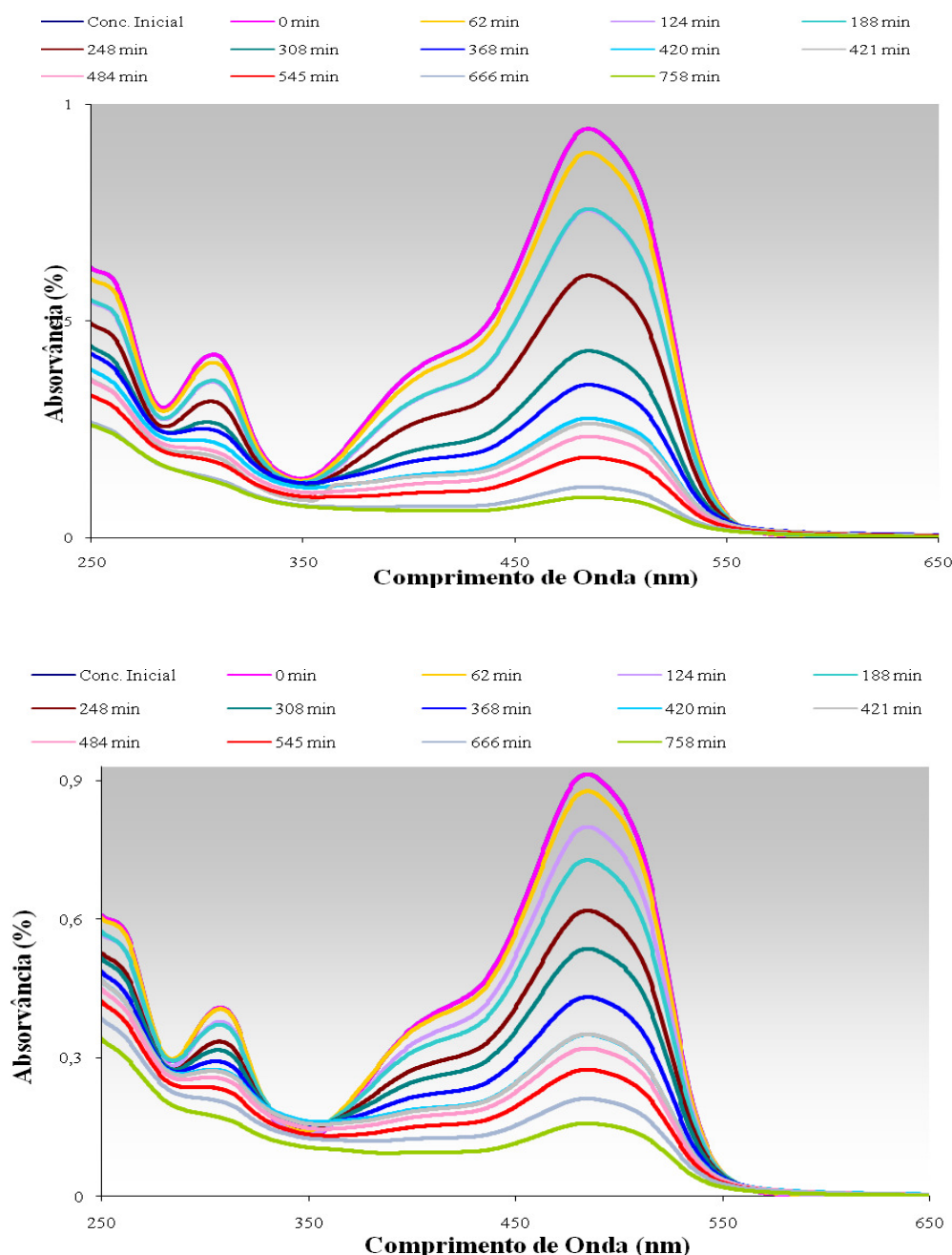
**Figura 36** – Atenuação do pico de absorvância do efluente A (filtrado e diluído 1x) durante a fotodegradação por camadas serigrafadas de  $\text{TiO}_2$  ( $50\text{g/m}^2$ , calcinada a  $850^\circ\text{C}$ ).

Avaliando estas informações preliminares, pode concluir-se que a utilização do processo fotodegradativo em efluentes têxteis reais tem potencialidades, mas exige um rigoroso conhecimento prévio das características do fluxo, e ajuste de parâmetros como pH, concentração de carga corante, remoção de sólidos suspensos, etc.

### 3.5 Descoloração sob radiação solar

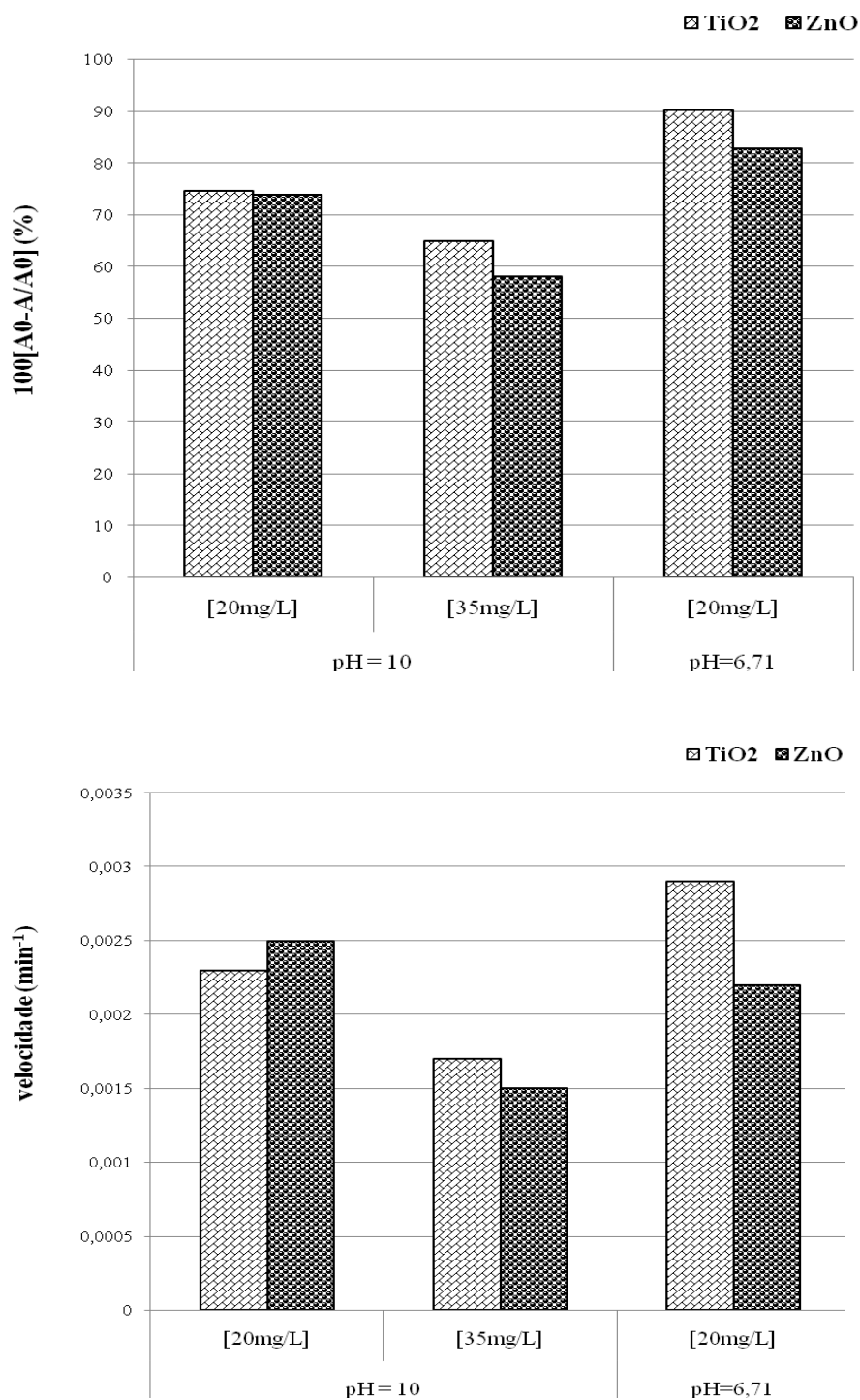
Os ensaios de descoloração sob luz artificial visível permitiram confirmar a potencialidade da solução proposta e aferir as condições ótimas do processo, quando a maioria das referências bibliográficas refere o uso partículas em suspensão e irradiação com luz UV. Em consequência, testou-se a capacidade de descoloração das camadas

serigrafadas sob exposição à radiação solar. A figura 37 mostra a evolução dos espectros de absorvância do corante laranja II com o tempo de contacto com as placas cerâmicas contendo camadas serigrafadas de ZnO e TiO<sub>2</sub>. É notória a capacidade de descoloração das soluções nestas condições de ensaio.



**Figura 37** – Atenuação da banda de absorção do corante laranja II ( $\lambda_{\text{max}} = 486\text{nm}$ ) durante a fotodegradação sob exposição directa à radiação solar, usando placas cerâmicas com camadas serigrafadas ( $50\text{g/m}^2$ ,  $850^\circ\text{C}$ ) de TiO<sub>2</sub> (em cima) e ZnO (em baixo).

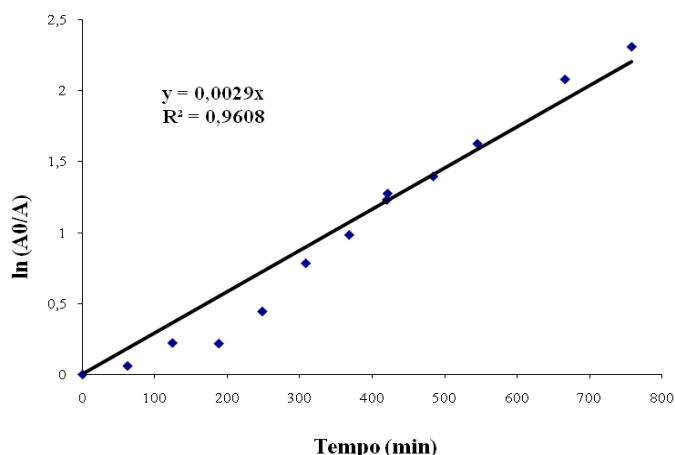
A figura 38 mostra os valores da percentagem máxima de descoloração e da velocidade do processo nas condições ensaiadas, de novo ainda de forma preliminar.

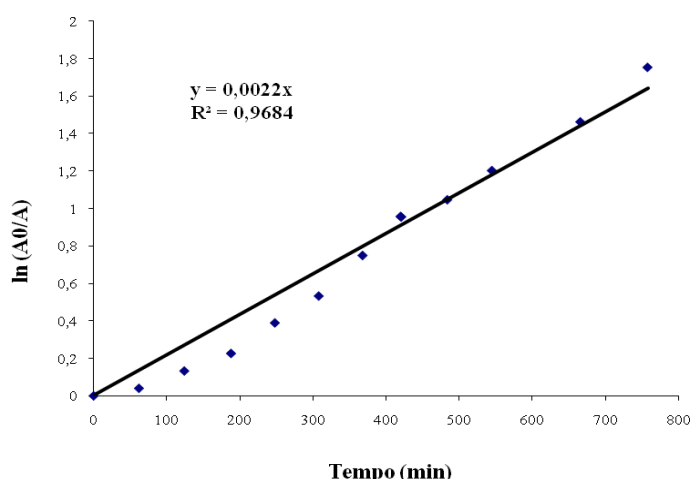


**Figura 38** – Valores de máxima descoloração e constante de velocidade aparente da reacção de fotodegradação da solução corada de laranja II por camadas serigrafadas de TiO<sub>2</sub> e ZnO (50g/m<sup>2</sup>, 850°C) e exposição directa a radiação solar.

Nas condições consideradas óptimas (20mg/L, pH=10) obteve-se uma percentagem de descoloração muito semelhante como os dois óxidos, por volta de 75% ao fim de cerca de 10 horas, sendo a velocidade de degradação ligeiramente superior com o ZnO. Quando se aumentou a concentração de corante (35mg/L), o desempenho foi naturalmente pior mas semelhante entre os dois óxidos. Por último, efectuou-se um ensaio com pH natural da solução (pH=6,7), tendo-se observado uma descoloração de cerca de 90% e 82%, com o TiO<sub>2</sub> e ZnO, respectivamente. Nestas condições, o efeito do pH no desempenho do ZnO é contrário ao observado no reactor (sob radiação artificial), uma vez que agora a alcalinização parece não incrementar a capacidade de descoloração. Contudo, a análise comparativa do efeito de diferentes variáveis é menos correcta nesta situação, uma vez que se registam oscilações impossíveis de controlar (ex. intensidade da radiação). Também por isso se espera ser menor a repetibilidade dos valores medidos.

O estudo da cinética da reacção, por linearização dos valores de atenuação do pico de absorvância da solução de laranja II (486nm), origina coeficientes de correlação superiores a 0,96 (figura 39), em alguns casos de 0,99. Este facto confirma o mecanismo de pseudo-primeira ordem. Tal com anteriormente, o declive das linhas rectas traduz a constante de velocidade aparente da reacção ( $k_a$ ).





**Figura 39** – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorvância do laranja II (486nm) por fotodegradação com placas cerâmicas contendo camadas serigrafadas (50g/m<sup>2</sup>) e calcinadas a 850°C de: TiO<sub>2</sub> (em cima) e ZnO (em baixo). Os valores inseridos correspondem à constante de velocidade aparente da reacção ( $k_a$ ) e ao factor de correlação linear.

Existe um número relativamente restrito de referências bibliográficas que descrevem ensaios com radiação solar, sendo difícil a comparação com os resultados agora obtidos. Kansal *et al.* [29] mediram uma taxa de descoloração de cerca de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para o corante alaranjado de metilo (25mg/L), sob irradiação solar e com o uso de suspensões de ZnO. Tanto para camadas de ZnO como de TiO<sub>2</sub>, a taxa de descoloração máxima obtida foi superior aos valores da bibliografia,  $k_a = 2,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $k_a = 2,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , para ZnO e TiO<sub>2</sub>, respectivamente.

### 3.6 Depuração de óxidos nitrosos em fase gasosa

Num estudo igualmente preliminar testou-se a remoção de NO<sub>x</sub> de um fluxo gasoso (50mg/L em ar atmosférico) que percorre uma amostra (~1x1cm) serigrafada com TiO<sub>2</sub> (50g/m<sup>2</sup>, 850°C), usando o aparato experimental que se mostra na figura 40. Agora a estimulação envolveu radiação UV-Vis (lâmpada de 4W e 4x60W). O objectivo foi verificar a potencialidade do uso de camadas serigrafadas de óxido activo em peças cerâmicas na depuração de componentes gasosos, em particular óxidos nitrosos. No mercado existem soluções como a Maxit AirFresh [79] que recorrem à utilização de

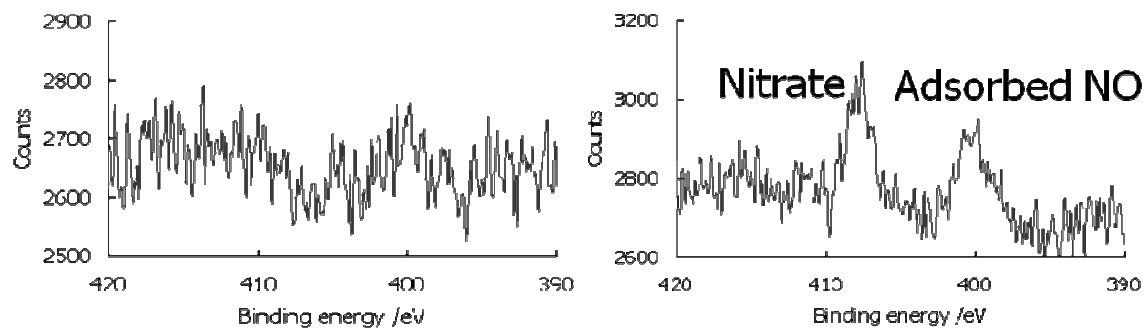
partículas de anatase numa matriz de gesso, para a depuração de ambientes interiores (amónia, formaldeído, acetaldeído e butanol). A deposição em camadas, se eficaz, pode representar uma solução mais flexível e versátil.



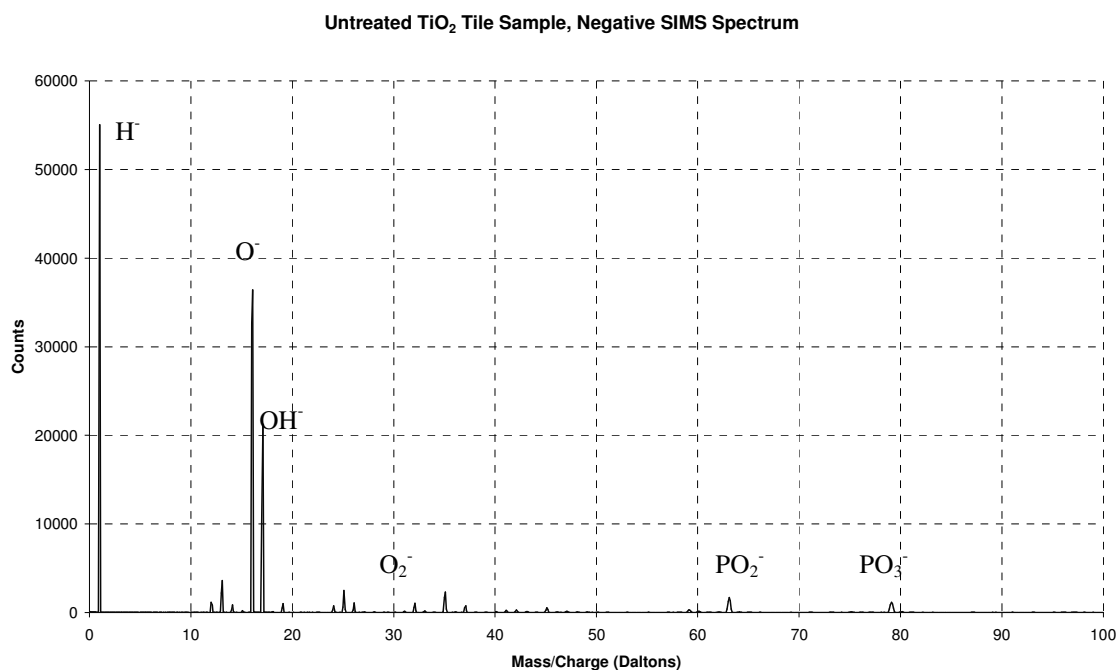
**Figura 40** – Aparato experimental utilizado para testar a depuração de NOx de um fluxo gasoso (50mg/L em ar) que contacta com uma amostra (~ 1x1 cm) cerâmica contendo uma camada serigrafada de TiO<sub>2</sub> (50g/m<sup>2</sup>, 850°C). Cortesia do *Interface Analysis Centre* (Univ. Bristol).

A figura 41 mostra espectros de XPS (espectroscopia de fotoemissão de raios X) da amostra antes e após 48 horas de exposição ao fluxo gasoso. É fácil de concluir ter ocorrido a absorção de nitratos e de NO na superfície da amostra.

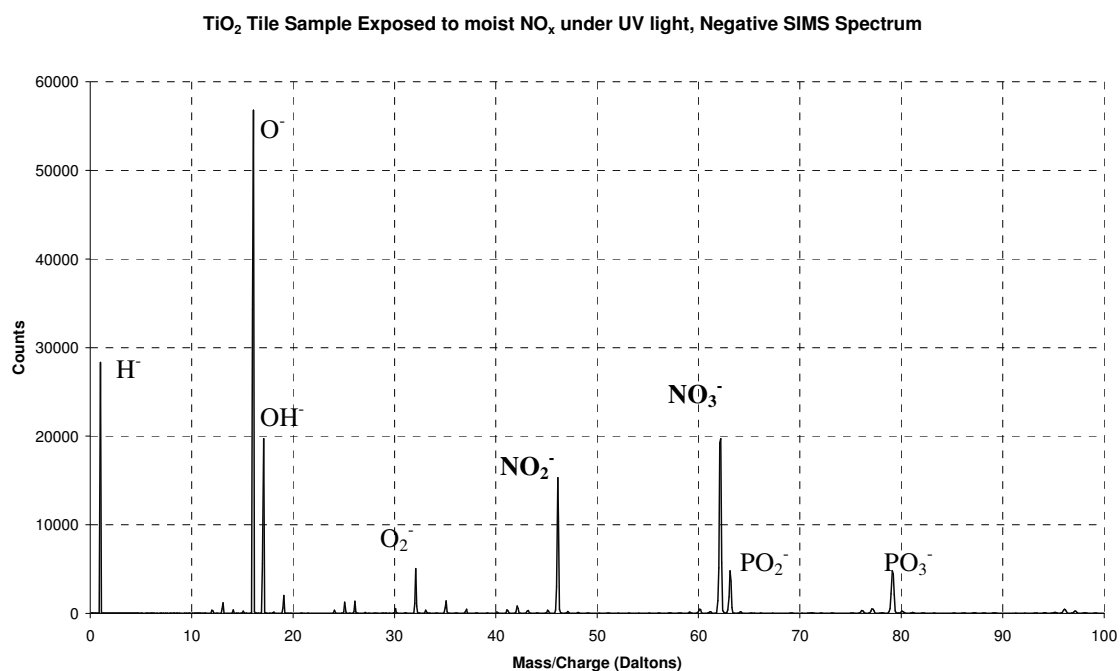
Esta análise foi complementada por espectrometria de massa de iões secundários (SIMS – *secondary ion mass spectrometry*), que é uma técnica que permite identificar os diferentes átomos que compõe uma substância. A técnica SIMS utiliza um espectrómetro de massa que permite analisar áreas muito reduzidas, correspondentes à superfície polida de um grão com diâmetro entre 20 e 30µm (análise pontual). A ionização é conseguida com o impacto de um feixe de iões oxigénio. Determinam-se massas atómicas com elevada precisão, podendo até distinguir-se isótopos de um mesmo elemento. Esta análise confirma o acréscimo de massa atribuído à adsorção de NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub> (figura 42), resultante da acção catalítica da camada depositada.



**Figura 41** – Espectro de XPS de uma amostra de  $\text{TiO}_2$  ( $50\text{g/m}^2$ ,  $850^\circ\text{C}$ ), antes (à esquerda) e após exposição durante 48h a um fluxo gasoso contendo  $50\text{mg/L}$  de  $\text{NO}_x$  (à direita).







**Figura 42** – Espectro de SIMS de uma amostra cerâmica contendo TiO<sub>2</sub> (50g/m<sup>2</sup>, 850°C), antes (em cima) e após (em baixo) exposição de 48h a um fluxo de ar contendo 50mg/L de NO<sub>x</sub> e sob radiação ultra-violeta.



## CAPÍTULO IV

---



## 4 Conclusões e sugestões de trabalho futuro

A deposição de camadas de óxidos activos, dióxido de titânio e óxido de zinco, sobre peças cerâmicas vidradas de uso comum (ex. revestimento de monoporosa) apresenta elevado potencial na depuração e descoloração de efluentes. Em relação ao uso de agentes activos em suspensão, a solução agora proposta evita as difíceis e morosas etapas de remoção das partículas após tratamento.

Sob radiação visível artificial, com um tempo reaccional total de 10 horas, e uma vez ajustado o valor de pH (= 10) das soluções de laranja II (20mg/L), a comparação entre os dois materiais sugere melhor comportamento do ZnO, uma vez que se obteve descoloração máxima de cerca de 80% à taxa de  $3,0 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ , enquanto que com TiO<sub>2</sub> os valores são de 70% e  $1,9 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ , respectivamente. Estes resultados provam que as camadas são razoavelmente eficazes na fotodegradação de soluções coradas simples e preparadas no laboratório. O estudo efectuado com partículas de ZnO em suspensão (1g/L) revelou uma taxa de descoloração de  $1,3 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ , o que prova a importância do uso de radiação UV para acelerar o processo, uma vez que na bibliografia são indicadas velocidades uma ordem de grandeza superior mas envolvendo estimulação com radiação UV.

Avaliou-se a durabilidade da acção degradativa das camadas serigrafadas, com repetição de ensaios em condições constantes (pH=10 e concentração de corante=20mg/L). Observaram-se oscilações nas percentagens máximas de degradação e na velocidade aparente do processo de 10 e 15%, respectivamente, que traduzem razoável fiabilidade no desempenho dos materiais em situações experimentais controladas e mostram também que as camadas podem ser usadas eficazmente em ensaios sucessivos, sendo apenas necessária uma lavagem com água corrente entre ensaios.

No caso do TiO<sub>2</sub>, não se observa uma variação significativa na capacidade fotodegradativa das soluções de laranja II, quando se altera o valor de pH (entre 4 e 10) das

mesmas. Já com o ZnO o desempenho é superior em condições alcalinas. Para valores de pH iguais a 4 e 7 o desempenho diminui e torna-se mesmo inferior ao do dióxido de titânio. As diferenças foram explicadas com recurso aos valores do ponto de carga nula dos materiais em solução.

O efeito da concentração de laranja II em solução na sua degradação fotocatalítica foi testado no intervalo de 20 a 50mg/L, concluindo-se que a taxa de degradação aumenta com a diminuição da concentração de corante. Em termos comparativos o  $\text{TiO}_2$  é mais eficiente para concentrações superiores (30, 35 e 50mg/L), garantindo um grau de descoloração de 53% na solução de 30mg/L, a uma velocidade de  $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Quando a concentração da solução corada é igual a 25mg/L, o desempenho dos dois materiais é muito semelhante, tanto em termos de percentagem de descoloração como na velocidade do processo.

A utilização das peças serigrafadas na descoloração de efluentes têxteis reais revelou potencialidades interessantes nos ensaios preliminares efectuados, mas exige o conhecimento prévio das características do fluxo residual, e ajuste de parâmetros como pH, concentração de carga corante, remoção de sólidos suspensos, etc. Por exemplo, a simples diluição ou filtração do efluente permite duplicar a eficiência da descoloração.

Sob exposição à radiação solar e nas condições consideradas óptimas (20mg/L, pH=10) obteve-se uma percentagem de descoloração das soluções de laranja II muito semelhante como os dois óxidos, por volta de 75% ao fim de cerca de 10 horas, sendo a velocidade de degradação ligeiramente superior com o ZnO. Quando se aumentou a concentração de corante (35mg/L), o desempenho foi naturalmente pior mas ainda semelhante entre os dois óxidos. Por último, efectuou-se um ensaio com pH natural da solução (pH=6,7), tendo-se observado uma descoloração de cerca de 90% e 82%, com o  $\text{TiO}_2$  e ZnO, respectivamente. Nestas condições, o efeito do pH no desempenho do ZnO é contrário ao observado sob radiação artificial, uma vez que agora a alcalinização parece não incrementar a capacidade de descoloração. Contudo, a análise comparativa do efeito de

diferentes variáveis é menos correcta nesta situação, uma vez que se registam oscilações impossíveis de controlar, como por exemplo na intensidade da radiação durante o ensaio.

A remoção de  $\text{NO}_x$  (50mg/L) de um fluxo de ar atmosférico que varre as camadas serigrafadas de óxido activo, durante 48 horas e sob estimulação com radiação UV-Vis, foi também demonstrada de forma preliminar pela absorção de nitratos e de NO na superfície da amostra, aonde o acréscimo de massa foi atribuído à presença de  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_3$ , resultante da acção catalítica da camada depositada.

Dado o carácter preliminar das experiências realizadas e da abrangência das variáveis experimentais influentes, o trabalho futuro deverá ser conduzido de forma a confirmar as tendências agora observadas, aprofundando o estudo sobre as condições que se revelarem mais promissoras. A explicação dos mecanismos envolvidos num processo tão complexo deverá também merecer um estudo detalhado. A modelação da cinética das reacções será determinante nesta análise.

Com efluentes têxteis, será importante conhecer a natureza e características dos fluxos residuais a tratar (quantidade de sólidos suspensos, valores de pH, origem, etc.), tendo o cuidado de efectuar a recolha em condições e locais idênticos.

Os ensaios sob radiação solar, agora apenas começados mas claramente promissores, deverão ser continuados tanto com soluções coradas preparadas em laboratório como efluentes reais. O estudo detalhado das variáveis influentes e a optimização das condições de operação dará, por si só, para a realização de outro estudo de mestrado.





## **Referências bibliográficas**

---



- [1] A.C. Gomes: “Nanofiltração e biodegradação anaeróbia de soluções de corantes têxteis”, tese de doutoramento, Universidade da Covilhã (2004)
- [2] J.L. Soares: “Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas”, dissertação de mestrado, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, (2006). Disponível em: <http://www2.enq.ufsc.br/teses/m039.pdf>, acesso em: 9 de Março de 2008
- [3] A.P.S. Immich: “Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente”, dissertação de mestrado, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, (2006). Disponível em: <http://www2.enq.ufsc.br/teses/m164.pdf>, acesso em: 9 de Março de 2008
- [4] C.C.I. Guaratini, M.V.B. Zanoni: “Corantes têxteis”, *Quim. Nova*, 23, 1, (2000)
- [5] A.C. Ueda: “Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos”, dissertação de mestrado, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, (2006). Disponível em: <http://www2.enq.ufsc.br/teses/m154.pdf>, acesso em: 9 de Março de 2008
- [6] A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S. Gomes de Moraes, N. Durán: “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”, *Quim. Nova*, 25, 78-82, (2002).
- [7] M.F. Esteves: “Descoloração de efluentes de tinturaria por oxidação electroquímica”, Departamento de Engenharia Têxtil, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal. Disponível em: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/2034/1/Descol.pdf>
- [8] M.E.N. Hassemer, M.T.S. Pessoa de Amorim, F.R. Lapolli: “Tratamento de efluente têxtil através da oxidação por via húmida activada”. Disponível em: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/1817/1/TIP-E-005.pdf>
- [9] Disponível em: <http://cognitex.com.pt/cont/mod/glossary/view.php?id=4&mode=&hook=ALL&sortkey=&sortorder=&fullsearch=0&page=-1>, acesso em: 20 de abril de 2008

- [10] Plano nacional de prevenção dos resíduos industriais - Guia Técnico do Sector Têxtil. Disponível em: <http://www.netresiduos.com/cont/file/SectorTextilIII.pdf>, acesso em: 25 de março de 2008
- [11] P.D de Almeida: “Tratamento de efluentes da indústria têxtil e de curtumes - Seminário tratamento de efluentes na industria textil”, Aveiro, 1993.
- [12] A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Saed, C.T. Guan: “Treatment of textile wastewater by advanced oxidation process – a review”. Disponível em : [http://www.gnest.org/Journal/Vol6\\_No3/Al-kdasi-222-230.pdf](http://www.gnest.org/Journal/Vol6_No3/Al-kdasi-222-230.pdf)
- [13] F. De Andrade: “Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polielectrólito orgânico”, dissertação de mestrado, Universidade federal de santa Catarina, (2003). Disponível em: <http://www.tede.ufsc.br/teses/PGEA0163.pdf>, acesso em: 24 de Março de 2008
- [14] Decreto-Lei nº. 236/98, de 1-8-1998, DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A, Nº. 176 – ANEXO XVIII, 3717
- [15] A.B. Santos, T.S. Santaella: “Remoção de DQO de águas residuárias de indústria têxtil empregando o processo de lodos ativados em batelada”, *Engenharia sanitária e ambiental*, v. 7, n. 3, 151-157, (out. /dez. 2002).
- [16] M.E.N. Hassemer, M.L. Senz: “Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação”, *Engenharia sanitária e ambiental*, v. 7, n. 1, p. 30-36, (jan./mar. 2002).
- [17] A.L. de Lima: "Degradação de corantes têxteis por bactérias", Centro Universitário da Fundação de Ensino Octávio Bastos São João da Boa Vista, (2004). Disponível em: <http://www.feob.br/novo/cursos/cbiologicas/monografias/2004/Ana%20L%C3%BAcia%20de%20Lima.pdf>, acesso em: 9 de Março de 2008
- [18] N.N. de Brito, J.E.S. Paterniani, P.P. Zamora, A.L. de Oliveira Neto, A. de Battisti, R.T. Pelegrini: “Alguns métodos de tratamento para efluentes industriais visando a minimização dos impactos ambientais”, *Fórum de Estudos Contábeis*, Vol. 1, Fac. 1, 1-6, (2004)
- [19] J.L. de Oliveira: “Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes”, dissertação de mestrado, Centro de ciências exatas

departamento de química, (2006). Disponível em: [www.dqi.uem.br/posgraduacao/arquivos/documentos/me171c.pdf](http://www.dqi.uem.br/posgraduacao/arquivos/documentos/me171c.pdf), acesso em: 9 de Março de 2008

[20] A.C. de Souza Cordeiro, S.G.F. Leite, M. Dezotti: “Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp*”, *Quim. Nova*, 27, 689 – 694, (2004)

[21] C.G. Silva, W. Wang, J.L. Faria: “Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation”, *of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 314 – 324, (2006)

[22] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk: “Titanium dioxide photo catalysis”, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem.*, Rev. 1, 1–21, (2000).

[23] D.M. Blake, “Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air”, National Technical Information Service, Springfield, 1999.

[24] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, “Photocatalytic degradation of organic contaminants: Halophenols and related model compounds”, *Heterogeneous Chem.*, Rev. 3, 77-104 (1996)

[25] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95, 69-96, (1995).

[26] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, “Photochemical Processes for water treatment”, *Chem. Rev.*, 93, 671-698, (1993)

[27] D. Chatterjee, S. Dasgupta, “Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants”, *J. Photochem. Photobiol C: Photochem.* Rev. 6, 186–205, (2005)

[28] N. Sobana, M. Swaminathan: “Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 727-734, (2007).

[29] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, “Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts”, *J. Hazardous Materials*, 141, 581-590, (2007).

- [30] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan: “Photocatalytic decomposition of leather dye Comparative study of TiO<sub>2</sub> supported on alumina and glass beads”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 153-159, (2002).
- [31] S. Sakthivel, M.C. Hidalgo, D.W. Bahnemann, S.-U. Geissen, V. Murugesan, A. Vogelpohl, “A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, 31-40, (2006).
- [32] D. W. Bahnemann, S. N. Kholuiskaya, R. Dillert, A. I. Kulak and A. I. Kokorin, “Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO<sub>2</sub> particles”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 161-169, (2002).
- [33] B. Neppolian, S. Sakthivel, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, “Photocatalytic degradation of textile dye commonly used in cotton fabrics”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 113, 329-335, (1998).
- [34] B. Neppolian, Q. Wang, H. Jung and H. Choi, V. Murugesan, “Ultrasonic assisted sol-gel method of preparation of TiO<sub>2</sub> nano-particles: characterization, properties and 4-chlorophenol removal application”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 649-658, (2008)
- [35] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo and V. Murugesan, “Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4”, *Chemosphere*, 46, 1173-1181, (2002).
- [36] D.W. Bahnemann, “Mechanisms of organic transformations on semiconductor particles”, in: E. Pelizzetti, M. Schiavello (Eds.), *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1991, pp. 251-276.
- [37] K.I. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, “Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder”, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 58, 2015-2022, (1985).
- [38] A. Sharma, P. Rao, R.P. Mathur, S.C. Ameta, “Photocatalytic reactions of xyldine ponceau on semiconducting zinc oxide powder”, *J. Photochem. Photobiol. A*, 86, 197-200, (1995).
- [39] C. Guillard, H. Lachheb, Housas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann: “Influence of chemical structure of dyes, of pH and inorganic salts on their photocatalytic degradation by

- TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158, 27-36, (2003).
- [40] M.M. Haque, M. Muneer: “TiO<sub>2</sub> – mediated photocatalytic degradation of a textil dye derivative, bromothymol blue, in aqueous suspensions”, *Dyes and Pigments*, 75, 443-448, (2007).
- [41] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, “Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 111-116 (2003).
- [42] B. Dindar, S. İçli, Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight, *J. Photochem. Photobiol. A* 140 (2001) 263-268.
- [43] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, “Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes”, *J. Hazardous Materials B*, 89, 303-317, (2002).
- [44] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, “Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 77, 65-82, (2003).
- [45] Y.Wang, “Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO<sub>2</sub> suspension”, *Wat. Res.*, 34, 990-994, (2000).
- [46] N. Daneshvar, M.H. Rasoulifard, A.R. Khataee, F. Hosseinzadeh, “Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder”, *J. Hazardous Materials*, 143, 95-101, (2007).
- [47] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, “Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 162, 317-322, (2004).
- [48] J. Nishio, M. Tokumura, H.T. Znad, Y. Kawase, “Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor”, *J. Hazardous Materials B*, 138, 106-115, (2006).

- [49] H. Wang, C. Xie, W. Zhang, S. Cai, Z. Yang, Y. Gui, “Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales”, *J. Hazardous Materials*, 141, 645-652, (2007).
- [50] M. Saquib, M. Abu Tariq, M. Faisal, M. Muneer, “Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide”, *Desalination*, 219, 301–311, (2008).
- [51] D. E. Kritikos, N. P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, D. Mantzavinos, “Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation”, *Water Research*, 41, 2236–2246, (2007)
- [52] P. A. Pekakis, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, “Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis”, *Water Research*, 40, 1276–1286, (2006)
- [53] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.-M. Hermann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, “Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification”, *Appl. Catal. B: Envir.* 7, 49-63, (1995).
- [54] K. Tennakone, C.T.K. Tilakaratne, I.R.M. Kotegoda, “Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO<sub>2</sub> supported on polythene films”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 87, 177-179, (1995).
- [55] M.C. Yeber, J. Rodriguez, J. Freer, N. Durán, H.D. Mansilla, “Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO<sub>2</sub> and ZnO”, *Chemosphere*, 41, 1193-1197, (2000).
- [56] J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H.D. Mansilla, “Orange II photocatalysis on immobilised TiO<sub>2</sub>. Effect of the pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”, *Appl. Catal. B : Envir.* 48, 205- 211, (2004).
- [57] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, “Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>”, *J. Photochem. Photobiol. A*, 158, 27-36, (2003).



- [58] S. Naskar, S.A. Pillay, M. Chanda, “Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet”, *J. Photochem. Photobiol. A*, **113**, 257-264, (1998).
- [59] J. Marto, P. São Marcos, T. Trindade, J. A. Labrincha, “Photocatalytic decolouration of Orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles”, *J. of Hazardous Materials* (subm.).
- [60] P. São Marcos, J. Marto, T. Trindade, J.A. Labrincha, “Screen-printing of TiO<sub>2</sub> photocatalytic layers on glazed ceramic tiles”, *J. Photochem. & Photobiol. A*. (subm.).
- [61] <http://home.utad.pt/~ume/Fundamentos%20Te%F3ricos.pdf>
- [62] <http://www.purdue.edu/REM/rs/sem.htm>
- [63] A.A.P. Ferreira, H. Yamanaka, “Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios”, *Quim. Nova*, **29**, 137-142, (2006)
- [64] <http://www.cem.msu.edu/~cem924sg/MikeShafer.pdf>, acesso em: 24 de Março de 2008
- [65] V. Gomes, “Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio”, tese de doutoramento, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005
- [66] S. O. Farrell, L. R. Taylor: “Experiments in Biochemistry: A Hands-on Aproach”, Thomson Brooks/Cole, United States of America, 2006, Second Edition
- [67] [http://odin.physastro.mnsu.edu/~eskridge/ast101/kauf5\\_7.JPG](http://odin.physastro.mnsu.edu/~eskridge/ast101/kauf5_7.JPG), acesso em: 24 de Março de 2008
- [68] [www.pessoal.cefetpr.br/afmachado/analise\\_instrumental/ESPECTROFOTOMETRIA.doc](http://www.pessoal.cefetpr.br/afmachado/analise_instrumental/ESPECTROFOTOMETRIA.doc), acesso em 24 de Março de 2008
- [69] S. Moliner, “Aspectos de química inorgánica sostenible en la cerámica vidrada: boratos y fluoruros”, PhD thesis, Universitat Jaume I, Castellon, Spain, 2006.
- [70] A. Fernández, A. Caballero, A.R. González-Elipe, *Surf. Int. Anal.*, **18**, 392, (1992)
- [71] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, “Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions”, *Catal. Today*, **76**, 235, (2002).

- [72] A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu, “Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions”, *Appl. Catal. B: Environ.*, 54, 19, (2004).
- [73] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1981.
- [74] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Appl. Catal. B: Environ.*, 15, 147,(1998).
- [75] M. Galbraith, M. Minshu, S. Davis, S. Masten, *Hazardous Ind. Wastes*, 24, 411–420, (1992).
- [76] A.P. Davis, C.P. Huang, *Water Sci. Technol.*, 21, 455–464, (1990).
- [77] W.Z. Tang, Z. Zhang, H. An, M.O. Quintana, D.F. Torres, *Environ. Technol.*, 18, 1–12, (1997).
- [78] Z. Mengyue, C. Shifu, T. Yaown, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 64, 339–344, (1995).
- [79] W. Maier, C.-G. Nilsson, M. Holzer, J. L., K. Rosenbom, “Photocatalytic plaster for indoor air purification”, APFAC